BAND XI NEUE FOLGE LIEFERUNG 1

BAND V

MIKROCHEMIE

Internationales Archiv für deren Gesamtgebiet

Redigiert von

W. BÖTTGER, Leipzig / **F. EMICH**, Graz / **H. EPPINGER**, Köln a. Rh.
F. FEIGL, Wien / **H. LIEB**, Graz / **F. PREGL** †, Graz / **R. WASICKY**, Wien.

Unter Mitwirkung von:

E. Abderhalden - Halle, **H. V. Arny** - New York, **Y. Asahina** - Tokio, **G. Barger** - Edinburgh, **A. Benedetti-Pichler** - New York, **R. Berg** - Königsberg, **G. Bertrand** - Paris, **W. Biltz** - Hannover, **J. C. Bock**-Milwaukee, **E. M. Chamot**-Ithaca, **O. Dafert**-Wien, **G. Denigès**-Bordeaux, **J. Dubský**-Brünn, **R. Eder** - Zürich, **S. Edlbacher** - Heidelberg, **R. Ehrenberg** - Göttingen, **G. Embden** - Frankfurt a. M., **H. v. Euler**-Stockholm, **B. Flaschenträger**-Zürich, **E. Freund**-Wien, **A. Friedrich**-Wien, **O. Fürth**-Wien, **W. Geilmann** - Hannover, **W. C. de Graaf** - Utrecht, **H. Gravestein** - Delft, **H. G. Greenish** - London, **R. Grengg**-Wien, **F. L. Hahn**-Frankfurt a. M., **M. Haitinger**-Wien, **F. Haurowitz**-Prag, **K. Heller**-Prag, **L. van Itallie**-Leiden, **H. Jansch**-Wien, **S. Kakiuchi**-Tokio, **J. Kendall**-New York, **J. Kisser**-Wien, **G. Klein**-Heidelberg, **H. Kleinmann**-Berlin, **P. D. C. Kley**-Delft, **F. Knoop**-Tübingen, **L. Kofler**-Innsbruck, **J. M. Kolthoff** - Minneapolis, **G. Lunde** - Stavanger, **K. L. Maljaroff** - Moskau, **A. Martini** - Rosario, **A. Mayrhofer** - Wien, **L. B. Mendel** - New Haven, **A. Miolati** - Padova, **H. Molisch** - Wien, **J. M. Nelson** - New York, **J. B. Niederl** - New York, **W. Nonnenbruch** - Prag, **F. Paneth** - Königsberg, **J. K. Parnas**-Lemberg, **V. Patzelt**-Wien, **W. Pauli**-Wien, **E. Philippi**-Innsbruck, **L. Pincussen**-Berlin, **D. Prianischnikow**-Moskau, **H. Přibram**-Prag, **K. Rast**-Leverkusen, **P. Rona**-Berlin, **L. Rosenthaler**-Bern, **O. Ruff**-Breslau, **H. Schmalfuß**-Hamburg, **E. Schmitz**-Breslau, **N. Schoorl**-Utrecht, **F. Schulz**-Jena, **C. Schwarz**-Wien, **Y. Shibata**-Tokio, **H. Siedentopf**-Jena, **E. v. Skramlik**-Jena, **D. D. van Slyke**-New York, **A. Soltys** - Graz, **E. Starkenstein** - Prag, **Z. Stary** - Prag, **W. Stepp** - Breslau, **J. Stoklasa** - Prag, **K. Thomas**-Leipzig, **J. Tillmans**-Frankfurt a. M., **A. Tschermak-Seysenegg**-Prag, **A. Tschirch**-Bern, **C. Urbach** - Prag, **A. Viehoever** - Philadelphia, **C. Weygand** - Leipzig, **H. Winterstein** - Breslau, **O. Wintersteiner**-New York, **F. Zaribnicky**-Wien, **R. Zeynek**-Prag.

Inhaltsverzeichnis

Originalabhandlungen: pag.

A. Wasitzky: Ein einfacher Mikroextraktionsapparat nach dem Soxhlet-Prinzip. Mit 2 Textfiguren 1

H. Schmalfuß und H. Barthmeyer: Bestimmung des Schmelzpunktes flüchtiger Kriställchen. Mit 4 Textfiguren 6

F. Patat: Eine einfache elektrolytische Mikrobestimmung von Quecksilber. Mit 1 Textfigur 16

V. Majer: Beitrag zur mikrometrischen Bestimmung kleinster Quecksilbermengen . . . 21

F. Pavelka und H. Morth: Eine Schnellmethode zur Bestimmung kleiner Mengen von Thallium neben Blei und Wismut 30

F. Hahn: Mikroprobe auf Aluminium . . . 33

C. Urbach: Die stufenphotometrische Mikroanalyse des Trink- und Nutzwassers (2. und 3. Mitteilung). Mit 13 Textfiguren 37

M. Zacherl und H. Krainick: Eine alkalimetrische Mikromethode zur Bestimmung von Chlor und Brom in organischen Substanzen. Mit 1 Textfigur 61

G. Klein und H. Wenzl: Der mikrochemische Nachweis flüchtiger Fettsäuren in der Pflanze. II. Mit Tafel I—IV 73

S. Stene: Notiz über die Verwendung von Sand beim Zentrifugieren von Niederschlägen 131

M. Wagenaar: Beitrag zur Mikrochemie des Saccharins 132

M. Wagenaar: Der mikrochemische Nachweis von Vanillin und Piperonal. Mit Tafel V 135

H. Kleinmann: Bemerkungen zur Arbeit von Eduard Rauterberg „Mikrophosphorsäurebestimmung mit Strychninmolybdat" 139

H. Roth: Bestimmung des aktiven Wasserstoffes in kleinsten Substanzmengen nach der Methode von L. Tschugaeff und Th. Zerewitinoff. Mit 2 Textfiguren 140

Referate 157

Bücherschau 159

Varia 164

Mit 23 Abbildungen im Text, 5 Tafeln und zahlreichen Tabellen.

Mikrochemie erscheint in zwangloser Folge — in Lieferungen von verschiedenem Umfange.

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1932

Wir empfehlen beiliegenden Prospekt besonderer Beachtung

PAUL HAACK

Wien, IX./3, Garelligasse Nr. 4

Gegründet 1893

Telephon Nr. A-22-0-25 Postspark.-Konto 48.473

Alle Apparate für die quantitative organische Mikroanalyse

nach Prof. Pregl

Alle mikrochemischen Apparate und Behelfe

nach Prof. Emich

Behelfe zur Tüpfelanalyse

nach Doz. Feigl

Chemische und bakteriologische Apparate

Eigene Werkstätte für Glasbläserei, Ätzerei, Schleiferei und Laboratoriums-Utensilien

BAND XI NEUE FOLGE 1932
BAND V

MIKROCHEMIE

Internationales Archiv für deren Gesamtgebiet

Redigiert von
W. BÖTTGER, Leipzig / F. EMICH, Graz / H. EPPINGER, Köln a. Rh. / F. FEIGL, Wien
H. LIEB, Graz / H. MOLISCH, Wien / F. PREGL †, Graz / R. WASICKY, Wien.

Unter Mitwirkung von:
E. Abderhalden - Halle, H. V. Arny - New York, Y. Asahina - Tokio, G. Barger - Edinburgh, A. Benedetti - Pichler - New York, R. Berg - Königsberg, G. Bertrand - Paris, W. Biltz - Hannover, J. C. Bock-Milwaukee, E. M. Chamot-Ithaca, O. Dafert-Wien, G. Denigès-Bordeaux, J. Dubský-Brünn, R. Eder - Zürich, S. Edlbacher - Heidelberg, R. Ehrenberg - Göttingen, G. Embden - Frankfurt a. M., H. v. Euler-Stockholm, B. Flaschenträger-Zürich, E. Freund-Wien, A. Friedrich-Wien, O. Fürth-Wien, W. Geilmann - Hannover, W. C. de Graaf - Utrecht, H. Gravestein - Delft, H. G. Greenish - London, R. Grengg-Wien, F. L. Hahn-Frankfurt a. M., M. Haitinger-Wien, F. Haurowitz-Prag, K. Heller-Prag, L. van Itallie-Leiden, H. Jansch-Wien, S. Kakiuchi-Tokio, J. Kendall-New York, J. Kisser-Wien, G. Klein-Heidelberg, H. Kleinmann-Berlin, P. D. C. Kley- Delft, F. Knoop-Tübingen, L. Kofler-Innsbruck, J. M. Kolthoff - Minneapolis, G. Lunde - Stavanger, K. L. Maljaroff - Moskau, A. Martini - Rosario, A. Mayrhofer - Wien, L. B. Mendel - New Haven, A. Miolati - Padova, H. Molisch - Wien, J. M. Nelson - New York, J. B. Niederl - New York, W. Nonnenbruch - Prag, F. Paneth - Königsberg, J. K. Parnas-Lemberg, V. Patzelt-Wien, W. Pauli-Wien, E. Philippi-Innsbruck, L. Pincussen-Berlin, D. Prianischnikow-Moskau, H. Přibram-Prag, K. Rast-Leverkusen, P. Rona-Berlin, L. Rosenthaler-Bern, O. Ruff-Breslau, H. Schmalfuß-Hamburg, E. Schmitz-Breslau, N. Schoorl-Utrecht, F. Schulz-Jena, C. Schwarz-Wien, Y. Shibata-Tokio, H. Siedentopf-Jena, E. v. Skramlik-Jena, D. D. van Slyke-New York, A. Soltys - Graz, E. Starkenstein - Prag, Z. Stary - Prag, W. Stepp - Breslau, J. Stoklasa - Prag, K. Thomas-Leipzig, J. Tillmans-Frankfurt a. M., A. Tschermak-Seysenegg-Prag, A. Tschirch-Bern, C. Urbach - Prag, A. Viehoever - Philadelphia, C. Weygand - Leipzig, H. Winterstein - Breslau, O. Wintersteiner-New York, F. Zaribnicky-Wien, R. Zeynek-Prag.

Mit 97 Abbildungen im Text, 6 Tafeln
und zahlreichen Tabellen

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1932

Digitized by the Internet Archive
in 2024

https://archive.org/details/mikrochimica-acta_1932_11_1

INHALTSVERZEICHNIS.

A. Originalabhandlungen.

Seite

BARTHMEYER, H., siehe SCHMALFUSS, H., und H. BARTHMEYER.

BENEDETTI-PICHLER, A. A., siehe GETTLER, A. O., NIEDERL, J. B., and BENEDETTI-PICHLER, A. A.

BENEDETTI-PICHLER, A. A., siehe THURNWALD, HILDE, and BENEDETTI-PICHLER, A. A.

BENEDETTI-PICHLER, A. A., siehe WEINSTEIN, L. I., and BENEDETTI-PICHLER, A. A.

BOWLES, J. A. C., siehe PARTRIDGE, H. M., and BOWLES, J. A. C.

GETTLER, A. O., NIEDERL, J. B., and BENEDETTI-PICHLER, A. A., The Isolation, Identification and Quantitative Determination of Ethyl Alcohol Normally Present in Human and Animal Tissues 167

HAHN, F. L., Mikroprobe auf Aluminium 33

KLEIN, G., u. WENZL, H., Der mikrochemische Nachweis flüchtiger Fettsäuren in der Pflanze. II. 73

KLEINMANN, H., Bemerkungen zur Arbeit von Eduard Rauterberg, „Mikrophosphorsäurebestimmung mit Strychninmolybdat“ 139

KRAINICK, H. G., siehe ZACHERL, M. K., und KRAINICK, H. G.

MAJER, V., Beitrag zur mikrometrischen Bestimmung kleinster Quecksilbermengen 21

MORTH, H., siehe PAVELKA, F., und MORTH, H.

MÜLLER, R. H., Photoelectric Colorimetry V; Applications of the „Sperrschicht“ Type Photoelectric Cells 353

NIEDERL, J. B., siehe GETTLER, A. O., NIEDERL, J. B., and BENEDETTI-PICHLER, A. A.

NIEDERL, J. B., and ROUTH, IDA B., Micro Vapor Density Determination Method. Part II. On the Determination of Boiling Points 251

NIEDERL, J. B., and SASCHEK, WM. J., Micro Vapor Density Determination Method. Part I. On the Determination of Molecular Weight 237

NIEDERL, J. B., and WHITMAN, BR., The quantitative, micro analytical Determination of Carbon and Hydrogen in an atmosphere of Nitrogen . . 274

PARTRIDGE, H. M., A Zero Current Vacuum Tube Galvanometer . . . 337

PARTRIDGE, H. M., and BOWLES, J. A. C., Micro Acidimetry of Nitrophenols with the Glass Electrode 326

Seite

Partridge, H. M., and Smith, R. A., Use of the Photovoltaic Cell in Micro Acidimetry 311
Patat, F., Eine einfache elektrolytische Mikrobestimmung von Quecksilber 16
Pavelka, F., u. Morth, H., Eine Schnellmethode zur Bestimmung kleiner Mengen von Thallium neben Blei und Wismut 30
Redaktion und Verlag der Mikrochemie, Geleitwort 165
Roth, H., Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in kleinen Substanzmengen nach der Methode von L. Tschugaeff und Th. Zerewitinoff 141
Routh, Ida B., siehe Niederl, J. B., and Routh, Ida B.
Saschek, Wm. J., siehe Niederl, J. B., and Saschek, Wm. J.
Schmalfuss, H., u. Barthmeyer, H., Bestimmung des Schmelzpunktes flüchtiger Kriställchen 6
Smith, R. A., Micro Vacuum Distillation 221
Smith, R. A., The Micro Determination of Two Liquid Solubilities. The System Phenol-Water 227
Smith, R. A., siehe Partridge, H. M., and Smith, R. A.
Stene, S., Notiz über die Verwendung von Sand beim Zentrifugieren von Niederschlägen 131
Thurnwald, Hilde, and Benedetti-Pichler, A. A. Gravimetric Microanalysis of Beryllium Silicate Rocks 200
Urbach, C., Die stufenphotometrische Mikroanalyse des Trink- und Nutzwassers. (2. und 3. Mitteilung.) 37
Wagenaar, M., Beitrag zur Mikrochemie des Saccharins 132
Wagenaar, M., Der mikrochemische Nachweis von Vanillin und Piperonal 135
Wasitzky, A., Ein einfacher Mikroextraktionsapparat nach dem Soxhlet-Prinzip 1
Weinstein, L. I., and Benedetti-Pichler, A. A., A Distillation Method for the Rapid Determination of the Volatile Constituents of Small Samples of Copper-Zinc-Alloys 301
Wenzl, H., siehe Klein, G., und Wenzl, H.
Whitman, Br., siehe Niederl, J. B., and Whitman, Br.
Zacherl, M. K., u. Krainick, H. G., Eine alkalimetrische Mikromethode zur Bestimmung von Chlor und Brom in organischen Substanzen . . . 61

B. Sammelreferate.

Gicklhorn, J., Mikrophysik und Mikrochemie in der Biologie und Medizin 369
Haitinger, M., Methoden der Fluoreszenzanalyse 429
C. Referate 157, 465
D. Bücherschau 159, 479
E. Varia 164, 483

SACHREGISTER.

MIKROCHEMIE, Band XI (1932).

(Die *kursiv* gedruckten Schlagwörter betreffen Referate.)

Seite

Acetaldehyd, Tüpfelreaktionen einiger organischen Verbindungen (I. M. Korenman) 473

Acidimetrie, Micro Acidimetry of Nitrophenols with the Glass Electrode (H. M. Partridge and J. A. C. Bowles) 326

Acidimetrie, Use of the Photovoltaic Cell in Micro Acidimetry (H. M. Partridge and R. A. Smith) 311

Aluminium, Mikroprobe auf Aluminium (F. L. Hahn) 33

Aluminium, Gravimetric Microanalysis of Beryllium Silicate Rocks (H. Thurnwald and A. A. Benedetti-Pichler) 200

Ammoniak, Die stufenphotometrische Bestimmung des Trink- und Nutzwassers. III. Quantitative Bestimmung des Ammoniaks (C. Urbach) . 50

Anilin, Tüpfelreaktionen einiger organischen Verbindungen (I. M. Korenman) 473

Anilin, Zur Methodik der Anilinbestimmung in der Luft (W. Alexeewa) 475

Äthylalkohol, The Isolation, Identification and Quantitative Determination of Ethyl Alcohol Normally Present in Human and Animal Tissues (A. O. Gettler, J. B. Niederl and A. A. Benedetti-Pichler) 167

Beimengungen und Verunreinigungen in Metallen (C. J. Smithells u. W. Hessenbruch) 481

Benzidin, Tüpfelreaktionen einiger organischen Verbindungen (I. M. Korenman) 473

Beryllium, Gravimetric Micronalysis of Beryllium Silicate Rocks (H. Thurnwald and A. A. Benedetti-Pichler) 200

Biochemie, Fortschritte der, II. (1924—1931) (F. Haurowitz) . . . 479

Biologie, Mikrophysik und Mikrochemie in der Biologie und Medizin. Sammelreferat (J. Gicklhorn) 369

Blut, Der Nachweis von Persulfaten und von Blut (Peroxydasen) mit Hilfe von 2,7-Diamino-Fluoren-Chlorhydrat (J. Schmidt u. W. Hinderer) 158

Seite

Blut, Die vergleichende Schätzung einiger Methoden zum Nachweis von Blut im Harn (F. J. Berenstein) 477

Brom, Eine alkalimetrische Mikromethode zur Bestimmung von Chlor und Brom in organischen Substanzen (M. K. Zacherl u. H. G. Günther) 61

Brom, Bestimmung von Chlor und Brom in organischen Substanzen auf acidimetrischem Weg (F. Vieböck) 465, 467

Chlor, Eine alkalimetrische Mikromethode zur Bestimmung von Chlor und Brom in organischen Substanzen (M. K. Zacherl u. H. G. Krainick) 61

Chlor, Bestimmung von Chlor und Brom in organischen Substanzen auf acidimetrischem Weg (F. Vieböck) 465, 467

Dampfdichte, Micro Vapor Density Determination Method. Part. I. On the Determination of Molecular Weight (J. B. Niederl and Wm. J. Saschek) 237

Dampfdichte, Micro Vapor Density Determination Method. Part II. On the Determination of Boiling Points (J. B. Niederl and I. B. Routh) 251

Diacetyl, Bestimmung des Schmelzpunktes flüchtiger Kriställchen. Anwendungsbeispiel: Nachweis von Diacetyl in hitzebürtigen (pyrogenen) Gasen aus Zuckern und zuckerähnlichen Stoffen (H. Schmalfuß und H. Barthmeyer) 6

Diphenylamin, Tüpfelreaktionen einiger organischen Verbindungen (I. M. Korenman) 473

Eisen, Gravimetric Microanalysis of Beryllium Silicate Rocks (H. Thurnwald and A. A. Benedetti-Pichler) 200

Fehlerquellen, Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffs nach der Methode von Fritz Pregl (M. Boetius) 162

Fettsäuren, Der mikrochemische Nachweis flüchtiger Fettsäuren in der Pflanze. II. (G. Klein u. H. Wenzl) 73

Flüchtige Kriställchen, Bestimmung des Schmelzpunktes flüchtiger Kriställchen (H. Schmalfuß u. H. Barthmeyer) 6

Fluoreszenzanalyse, Methoden der. Sammelreferat (M. Haitinger) . 429

Formaldehyd, Tüpfelreaktionen einiger organischen Verbindungen (I. M. Korenman) 473

Furfurol, Tüpfelreaktionen einiger organischen Verbindungen (I. M. Korenman) 473

Geleitwort (Redaktion und Verlag der MIKROCHEMIE) . . . 165

Kalium, Über die Bestimmung des Kaliums im Blut (R. Gerschman u. A. D. Marenzi) 477

Kalzium, Gravimetric Micronalysis of Beryllium Silicate Rocks (H. Thurnwald and A. A. Benedetti-Pichler) 200

Kieselsäure, Gravimetric Microanalysis of Beryllium Silicate Rocks (H. Thurnwald and A. A. Benedetti-Pichler) 200

Seite

Kohlenstoff und Wasserstoff, Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffs nach der Methode von Fritz Pregl (M. Boetius) 162
Kohlenstoff und Wasserstoff, The quantitative, Micro analytical Determination of Carbon and Hydrogen in an athmosphere of Nitrogen (J. B. Niederl and Br. Whitman) 274
Kolbeckit, Gravimetric Microanalysis of Beryllium Silicate Rocks (H. Thurnwald and A. A. Benedetti-Pichler) 200
Kolorimetrie, Photoelectric Colorimetry V; Applications of the "Sperrschicht" Type Photoelectric Cells (R. H. Müller) 353
Kupfersalze, Eine empfindliche mikrochemische Reaktion von Kupfersalzen und einiger anderen Schwermetalle (I. M. Korenman) 473
Kupferzinklegierungen, A Distillation Method for the Rapid Determination of the Volatile Constituents of Small Samples of Copper-Zinc Alloys (L. I. Weinstein and A. A. Benedetti-Pichler) . . 301
Löslichkeit, The Micro-Determination of Two Liquid Solubilities. The System Phenol-Water (R. A. Smith) 227
Magnesium, Gravimetric Microanalysis of Beryllium Silicate Rocks (H. Thurnwald and A. A. Benedetti-Pichler) 200
Magnesium, Bestimmung von Magnesium mittels 8-Oxychinolin (H. Fredholm) 478
Medizin, Mikrophysik und Mikrochemie in der Biologie und Medizin. Sammelreferat (J. Gicklhorn) 369
Metalle, Beimengungen und Verunreinigungen in Metallen (C. J. Smithells u. W. Hessenbruch) 481
Methoden, Quantitative analytische Methoden der organischen Chemie in vergleichender Darstellung (C. Weygand) 161
Methoxyl-Gruppen, Zur mikroanalytischen Bestimmung von Methoxyl- und Methylimid-Gruppen (K. H. Slotta u. G. Haberland) 157
Methylimid-Gruppen, Zur mikroanalytischen Bestimmung von Methoxyl- und Methylimid-Gruppen (K. H. Slotta u. G. Haberland) . . . 157
Microchemical Laboratory Manual (F. Emich) 482
Micro Chemistry at New York University 483
Mikrochemie, Mikrophysik und Mikrochemie in der Biologie und Medizin. Sammelreferat (J. Gicklhorn) 369
Mikroextraktionsapparat, Ein einfacher Mikroextraktionsapparat nach dem Soxhlet-Prinzip (A. Wasitzky) 1
Mikrophysik und Mikrochemie in der Biologie und Medizin. Sammelreferat (J. Gicklhorn) 369
Mikrovakuum-Destillation, Micro Vacuum Distillation (R. A. Smith) . 221
Milchsäure, Zur Methodik der Milchsäurebestimmung im Harn nach Friedemann, Cotonio und Shaffer (R. Judelowitsch) 476
Molekulargewichtsbestimmung, Micro Vapor Density Determination Method. Part. I. On the Determination of Molecular Weight (J. B. Niederl and Wm. J. Saschek) 237

Seite

Molekulargewichtsbestimmung, Mikro-Molekulargewichts-Bestimmungen nach der Methode der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung J. Pirsch) 468, 471

Molekulargewichtsbestimmung, Mikro-Molekulargewichts-Bestimmungen von Flüssigkeiten (J. Pirsch) 469

α-Naphthylamin, Tüpfelreaktionen einiger organischen Verbindungen (I. M. Korenman) 473

β-Naphthylamin, Tüpfelreaktionen einiger organischen Verbindungen (I. M. Korenman) 473

Nitrate, Über mögliche Fehler bei Bestimmung von Nitraten nach Methode von Grandval-Lajoux (B. A. Skopinzew) 471

Nitrophenol, Micro Acidimetry of Nitrophenols with the Glass Electrode (H. M. Partridge and J. A. C. Bowles) 326

Nullinstrument, A Zero Current Vacuum Tube Galvanometer (H. M. Partridge) 337

Nutzwasser, Die stufenphotometrische Mikroanalyse des Trink- und Nutzwassers (C. Urbach) 37

Oxydationen im Tierkörper (F. Knoop) 159

Peroxydasen, Der Nachweis von Persulfaten und von Blut (Peroxydasen) mit Hilfe von 2,7-Diamino-Fluoren-Chlorhydrat (J. Schmidt u. W. Hinderer) 158

Persulfate, Der Nachweis von Persulfaten und von Blut Peroxydasen) mit Hilfe von 2,7-Diamino-Fluoren-Chlorhydrat (J. Schmidt u. W. Hinderer) 158

Phenylhydrazin, Tüpfelreaktionen einiger organischen Verbindungen (I. M. Korenman) 473

Phosphorsäure, Bemerkungen zur Arbeit von Eduard Rauterberg „Mikrophosphorsäurebestimmung mit Strychninmolybdat" (H. Kleinmann) 139

Phosphorsäure, Gravimetric Microanalysis of Beryllium Silicate Rocks (H. Thurnwald and A. A. Benedetti-Pichler) 200

Piperonal, Der mikrochemische Nachweis von Vanillin und Piperonal (M. Wagenaar) 135

Pulfrichphotometer, Die stufenphotometrische Mikroanalyse des Trink- und Nutzwassers (C. Urbach) 37

Pyridin, Tüpfelreaktionen einiger organischen Verbindungen (I. M. Korenman) 473

Quecksilber, Eine einfache elektrolytische Mikrobestimmung von Quecksilber (F. Patat) 16

Quecksilber, Beitrag zur mikrometrischen Bestimmung kleinster Quecksilbermengen (Vl. Majer) 21

Quecksilber, Eine neue Methode zur Bestimmung von kleinen Quecksilbermengen in der Luft (B. L. Moldawsky) 471

Saccharin, Beitrag zur Mikrochemie des Saccharins (M. Wagenaar) . . 132

Seite

Salpetrige Säure, Die stufenphotometrische Mikroanalyse des Trink- und Nutzwassers. II. Quantitative Bestimmung der salpetrigen Säure (C. Urbach) 37

Sand, Notiz über die Verwendung von Sand beim Zentrifugieren von Niederschlägen (Sv. Stene) 131

Schmelzpunktsbestimmung, Bestimmung des Schmelzpunktes flüchtiger Kriställchen (H. Schmalfuß u. H. Barthmeyer) 6

Schwermetalle, Eine empfindliche chemische Reaktion von Kupfersalzen und einiger anderen Schwermetalle (I. M. Korenman) 473

Siedepunktsbestimmung, Micro Vapor Density Determination Method. Part II. On the Determination of Boiling Points (J. B. Niederl and I. B. Routh) 251

Silber, Ein katalytischer Nachweis für höchst verdünnte Silberlösungen zugleich Vorlesungsversuch) (F. L. Hahn) 470

„Sperrschicht"-Type Photoelectric Cells. Applications of the „Sperrschicht"-Type Photoelectric Cells (R. H. Müller) 353

Stickstoff, Modifikation der Stickstoffbestimmungsmethode nach Pregl (J. J. Rutgers) 157

Stufenphotometrische Absorptionsbestimmungen in der medizinischen Chemie (C. Urbach) 479

Stufenphotometrische Mikroanalyse, Die stufenphotometrische Mikroanalyse des Trink- und Nutzwassers (C. Urbach) 37

Sulfanilsäure, Tüpfelreaktionen einiger organischen Verbindungen (I. M. Korenman) 473

Thallium, Eine Schnellmethode zur Bestimmung kleiner Mengen von Thallium neben Blei und Wismut (F. Pavelka u. H. Morth) . . 30

Trinkwasser, Die stufenphotometrische Mikroanalyse des Trink- und Nutzwassers (C. Urbach) 37

Vanillin, Der mikrochemische Nachweis von Vanillin und Piperonal (M. Wagenaar) 135

Vanillin, Tüpfelreaktionen einiger organischen Verbindungen (I. M. Korenman) 473

Wasser, Die stufenphotometrische Mikroanalyse des Trink- und Nutzwassers (C. Urbach) 37

Wasserstoff, Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in kleinen Substanzmengen nach der Methode von L. Tschugaeff und Th. Zerewitinoff (H. Roth) 110

Wismut, Die Bestimmung kleiner Wismutmengen in organischen Stoffen ohne deren Zerstörung (N. A. Waljaschko u. P. K. Wirup) . . 476

Wörterbuch der Chemie (W. H. Thurow) 480

Zentrifugieren, Notiz über die Verwendung von Sand beim Zentrifugieren von Niederschlägen (Sv. Stene) 131

Originalabhandlungen.

Ein einfacher Mikroextraktionsapparat nach dem Soxhlet-Prinzip.

Von

Alfred Wasitzky.

Aus der Reichsanstalt für Mutter- und Säuglingsfürsorge in Wien.

(Eingelangt am 31. August 1931.)

Gelegentlich der Untersuchungen des Lipoidgehaltes von biologischem Material, die im chemischen Laboratorium der Anstalt durchgeführt wurden, waren wir infolge der geringen Mengen des zu untersuchenden Materiales vor die Notwendigkeit gestellt, diese Proben in einem möglichst kleindimensionierten Apparat zu extrahieren. Es ist mir dabei gelungen, kleine Apparate von einfacher Form und Handhabung zu konstruieren, die sich auch eventuell wenn nötig aus den normalen Gebrauchsgegenständen des Laboratoriums improvisieren lassen. Die einzelnen Apparate lassen sich leicht zu einer handlichen Soxhletbatterie vereinigen, wodurch Reihenuntersuchungen ermöglicht werden. Auch für die Extraktion im Vakuum, die man zweckmäßig dann anwendet, wenn zu befürchten ist, daß die zu extrahierenden Stoffe durch die lange dauernde Erhitzung auf die Siedetemperatur des Lösungsmittels eine Veränderung erleiden, wurde ein ähnlicher Apparat geschaffen[1]). Da sich diese Apparate wohl auch für andere Forschungsgebiete, welche sich mikrochemischer Methoden bedienen, eignen dürften, und da meines Wissens ein Mikroextraktionsapparat in dieser Anordnung noch nicht beschrieben wurde, sei eine Schilderung an dieser Stelle gestattet.

[1]) Die Apparate sind von der Firma Paul Haack, Wien, IX., Garelligasse 4, zu beziehen.

Abb. 1 bringt eine schematische Darstellung beider Apparate. Der einfache Apparat (Abb. 1, links) besteht aus einem äußeren Mantel, einer ungefähr 20 cm langen und 25 cm weiten starkwandigen Eprouvette, die ungefähr 7 cm vom Boden entfernt eine Einschnürung trägt, wodurch sie an dieser Stelle auf die Hälfte ihres Durchmessers verengt ist. In dieses Rohr wird das Extraktionsgefäß eingeführt, dessen Lage durch die Verengung des Mantelrohres fixiert ist. Das Extraktionsgefäß ist ein Glasröhrchen von

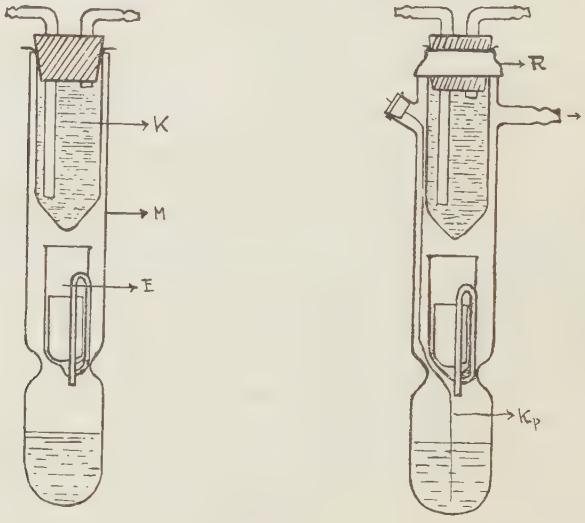


Abb. 1.

K . . . Rückflußkühler.
M . . . Mantelrohr.
E . . . Extraktionsgefäß.
R . . . . Gummidichtungsring.
Kp . . . Kapillare.

zirka 12 mm lichter Weite und 50 mm Länge, an welches, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, ein Heberröhrchen angesetzt ist. Festes Extraktionsgut wird in einer Hülse eingebracht, die man in dieser Größe entweder fertig beziehen kann oder sich durch Umwickeln einer Eprouvette von 8 bis 9 mm äußerer Weite mit einem Filtrierpapierstreifen, der an seinem unteren, überstehenden Ende paketartig eingebogen wird, selbst herstellt. Flüssigkeiten werden auf Filtrierpapier aufgesaugt, wie dies schon

von ADAMS[2]) zur Milchfettbestimmung und von BANG[3]) zur Mikroblutanalyse vorgeschlagen worden ist. An Stelle von Filtrierpapier kann man nach DIETRICH[4]) auch Watte verwenden. Nach eigener Erfahrung ist Zellstoffwatte an Saugfähigkeit der Watte überlegen und dem besten Löschpapier mindestens ebenbürtig. Die Wahl der Aufsaugemittel richtet sich nach der Natur des zu untersuchenden Stoffes.

Als Rückflußkühler verwendet man eine unten konisch verjüngte Eprouvette von zirka 7 cm Länge und 2 cm Weite, die mit

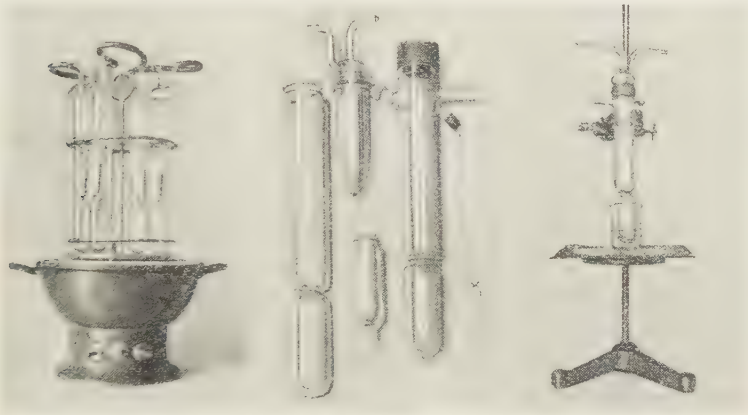


Abb. 2.

ihrem umgebogenen Rand auf dem Mantelrohr aufsitzt. Durch die mit dichtsitzendem Kautschukstopfen eingeführten Glasröhrchen wird Kühlwasser durchgeleitet. Empfehlenswerter sind aber Kühlkörper aus Glas (siehe Mittelfeld der Abb. 2), da Kautschukstopfen bei größerem Wasserdruck leicht herausgeschleudert werden. Der Vakuumapparat (Abb. 1, rechts) entspricht in den Ausmaßen und in den Einzelteilen vollständig dem einfachen Apparate, nur sind außerdem am Mantelrohre zwei Ansatzrohre angebracht. Das eine der beiden wird an die Saugpumpe angeschlossen, während

[2]) Analyst, **1855**, 10, 46.

[3]) Mikromethoden zur Blutuntersuchung, 2. Aufl. (F. L. Bergmann, München 1920), S. 37.

[4]) Ztschr. angew. Chem., **1899**, 413.

das andere, kurze, schräg nach aufwärtsragende zur Einführung einer Kapillare dient, welche den Zweck hat, infolge des Durchganges von Luftbläschen den sonst unvermeidlichen Siedeverzug der Extraktionsflüssigkeit zu vermeiden. Die Spitze der Kapillare läßt man in der Flamme des Mikrobrenners zu einer kaum mehr wahrnehmbaren Öffnung zusammenfallen, da sonst ein zu heftiger Luftstrom durchgeht. Der Kühler wird auf den Mantel mit einem strammsitzenden kurzen Kautschukschlauch aufgedichtet.

Im linken Felde der Abb. 2 sieht man das Lichtbild einer Mikrosoxhletbatterie, bestehend aus sechs Einzelkörpern, die in einem Wasserbadeinsatz kreisförmig angeordnet sind, wodurch eine Verwendung von Stativ und Klammern vollständig entbehrlich wird. Die Erhitzung erfolgt im Wasserbade oder in einem mit Paraffinöl gefüllten Becherglase. Im Mittelfelde der Abb. 2 sind die einzelnen Teile der beiden Apparate, rechts ist ein gebrauchsfertig montierter einzelner Vakuumapparat ersichtlich.

Im nachfolgenden soll durch Vergleich von Analysen im Makro- und Mikroverfahren die praktische Brauchbarkeit der beschriebenen Apparate dargetan werden. Als erstes Beispiel sei die Untersuchung eines Lebertrockenpulvers auf Gesamtfett und Lipoidstoffe, Cholesterin und Lipoidphosphor angeführt: 1,1230 g Trockenpulver wurden mit gereinigtem Seesand gemischt und je 12 Stunden mit Äther, Alkohol und Chloroform ausgezogen. Der nach dem Vertreiben des Lösungsmittels im Mantelrohr verbliebene Rückstand wurde im Dampftrockenschrank unter Durchleiten von Kohlensäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und auf der analytischen Waage gewogen. Eine getrennte Wägung der einzelnen Fraktionen wurde wegen der geringen Mengen nicht vorgenommen. Es würde sich in einem solchen Falle die maßanalytische Bestimmung durch Oxydation mit Bichromat-Schwefelsäure nach J. Bang[5]) empfehlen. Sodann wurde der Rückstand im Mantelrohr bei aufgesetztem Kühler mit 5 cm^3 alkoholischer Kalilauge verseift. Es entfällt auf diese Weise jedes Umgießen und die damit verbundenen Verluste. Die Seifenlösung wurde dann in einen 25 cm^3 Meßkolben gebracht und zur Marke aufgefüllt. 5 cm^3 dieser Lösung wurden in einem Mikrokjehldahlkolben mit rauchen-

[5]) Loc. cit.

der Salpetersäure und Perhydrol nach PINCUSSEN[6]) verascht und in der Lösung Phosphor gravimetrisch nach F. PREGL[7]) bestimmt. Weitere 5 cm³ wurden in einem kleinen Scheidetrichter mit Chloroform ausgeschüttelt und das Cholesterin nach der kolorimetrischen Methode von AUTHENRIETH[8]) bestimmt.

Da sich die wässerige und die Chloroformschichte manchmal nur langsam entmischen, möchte ich für diesen Zweck den Zentrifugierscheidetrichter nach FELLENBERG[9]) empfehlen.

In der gleichen Weise wurde der Gehalt an Cholesterin und Lecithin (Lipoidphosphor) eines Trockenmilchpulvers ermittelt. Die folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Werte.

		Einwaage	Gesamte Fett- u. Lipoidstoffe	Cholesterin	Lipoid P.
Lebertrockenpulver	Makro	25,0050 g	10,00%	2,51%	1,43%
	Mikro	1,1230 g	9,92%	2,60%	1,48%
Milchtrockenpulver	Makro	26,3143 g	—	0,27%	0,045%
	Mikro	1,2178 g	—	0,23%	0,049%

Zum Schlusse sei noch eine Trennung von freiem und gebundenem Cholesterin im Blute angeführt. 1 cm³ wurde auf einem gewogenen Löschpapierstreifen in der Größe von 35×100 mm aufgesaugt und nach dem Trocknen zusammengerollt in das Extraktionsgefäß gebracht. Es wurde nun je 12 Stunden mit Petroläther und Alkohol extrahiert, die einzelnen Fraktionen verseift und darin, wie oben, das Cholesterin bestimmt. Der Petrolätherextrakt enthält nach J. BANG das freie, der Alkoholextrakt das gebundene Cholesterin. Zur Kontrolle wurden in je 25 cm³ desselben Blutes Cholesterin und Cholesterinester als Digitonid nach WINDAUS[10]) bestimmt.

	Freies Cholesterin			Cholesterinester		
	I	II	III	I	II	III
Makro	0,239%	0,180%	0,115%	0,173%	0,132%	0,207%
Mikro	0,221%	0,157%	0,106%	0,161%	0,119%	0,194%

[6]) Mikromethodik, 4. Aufl., S. 156.

[7]) Die quantitative organische Mikroanalyse, 2. Aufl. (1923), S. 151.

[8]) In Pincussen-Mikromethodik.

[9]) Mitteilung auf dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und -hygiene, **14**, Heft 4 (1923).

[10]) Ztschr. physiol. Chem., **65**, 110 (1910).

Eine beabsichtigte weitere Differenzierung der Blutfettfraktionen ist noch nicht über das erste Versuchsstadium hinaus gediehen und es soll darüber in einer nachfolgenden Arbeit berichtet werden. Die Durchsicht der Tabellen zeigt eine praktisch meist genügende Übereinstimmung von Makro- und Mikroverfahren, so daß zu erwarten ist, daß das Verfahren auch zur Analyse anderer Stoffe, wie beispielsweise Pflanzeninhaltsstoffe, Verwendung finden könnte.

Bestimmung des Schmelzpunktes flüchtiger Kriställchen.

Anwendungsbeispiel: Nachweis von Diacetyl in hitzebürtigen (pyrogenen) Gasen aus Zuckern und zuckerähnlichen Stoffen.

Von

Hans Schmalfuss und Helene Barthmeyer.

Mitbearbeitet von Heinrich Schaake.

Aus dem Untersuchungsamt und der Biochemischen Abteilung des Chemischen Staatsinstituts Hamburg, Universität.

(Eingelangt am 6. Oktober 1931.)

1927 gewannen wir das rote Nickel-dioximin eines Stoffes, den Weinsäure, Dioxymaleïnsäure, verschiedene Zucker, Stärke und Zellstoff beim Erhitzen entstehen lassen[1]). Wir vermuteten zwar, daß Diacetyl dem Nickel-dioximin zugrunde läge, doch reichten die gewonnenen kleinen Mengen damals nicht aus, auf einfachem Wege den Beweis zu führen. Wohl kristallisiert das zugehörige Dioxim gut und schmilzt, schnell erhitzt, scharf. Aber kleine Mengen verflüchtigen sich weit unterhalb des Schmelzpunktes. Inzwischen sind Verfahren von Klein[2]), Kofler[3]), Friedel[4])

[1]) B., **60**, 1035 (1927).

[2]) G. Klein, Mikrochemie, Pregl-Festschrift (1929), S. 192. Wir prüften die Vorrichtung zum Vergleich.

[3]) L. Kofler und H. Hilbck, Mikrochemie, **IX**, 38 (1931).

[4]) W. Friedel, Biochem. Ztschr., **209**, 65 (1929). Wir prüften die Vorrichtung zum Vergleich.

und anderen beschrieben worden, flüchtige Kriställchen unter einem Deckglas einzukitten und ihr Schmelzen auf dem Heiztisch eines Mikroskops zu beobachten. Doch sind die Verfahren weder einfach noch billig. Mischschmelzpunkte sind nur ausnahmsweise zu erzielen. Auch läuft man Gefahr, daß beim Erhitzen auf 230° durch auftretende Spannungen das dünne Deckglas springt oder der Kittverschluß undicht wird. Deshalb verwendeten wir die bewährten Schmelzpunktröhrchen, die man für flüchtige Stoffe beiderseits schließt. Damit sich die Kriställchen nicht vor dem Schmelzen verflüchtigen, darf der abgeschlossene Raum nur etwa ein Kubikmillimeter groß sein. Werden die flüchtigen Kriställchen gar durch Erwärmen unter Minderdruck in dieses Röhrchen hineingetrieben, so wird der Stoff zugleich schonend gereinigt. Auch Mischschmelzpunkte lassen sich besonders sicher in solchen Röhrchen bestimmen.

Um zu zeigen, wann das Verfahren angewendet werden kann, gliedern wir die Arbeitsvorschrift ein in Forschungsbeispiele:

Zersetzung von Traubenzucker, Rohrzucker, Weizenstärke, Zellstoff oder Weinsäure durch Hitze.

10 g Traubenzucker, Rohrzucker, Weizenstärke oder Zellstoff werden in einem einseitig geschlossenen Rohr[5]) von 70 cm Länge und 1 cm lichter Weite verteilt. Das offene Ende bleibt stofffrei und wird festgeklammert. Nur bei dem Traubenzucker wird das geschlossene Ende stark gesenkt, damit später nichts überschäumt. Sonst liegt das Rohr waagrecht. Das offene Ende wird mit einem absteigenden Kühler verbunden. Dann wird das Rohr vom geschlossenen Ende her mit 2 großen leuchtenden Flammen angeheizt. Schließlich wird mit 2 rauschenden Teclu-Brennern bis zur schwachen Rotglut erhitzt. Für Weinsäure genügt statt des Rohres ein Kolben mit Ableitungsrohr.

Das Übergegangene wird mit 10 ccm gesättigter Kochsalzlösung in einen 50 ccm fassenden Rundkolben gefüllt, mit 1 g festem Kochsalz versetzt und erhitzt. Die Dämpfe streichen durch eine Spritzfalle in ein absteigendes Kühlerchen; das Übergehende wird kubikzentimeterweise aufgefangen. Wenn nötig, hält man Schmieren durch ein Filterchen zurück. Zu jedem Kubikzentimeter setzt man

0,1 ccm der Lösung des salzsauren Hydroxylamins[5]), 0,05 ccm der Nickelsulfatlösung[5]) und so wenig 25%iges Ammoniak, daß die Lösung gerade basisch wird. Dann kocht man 1 Minute lang und kühlt die noch basische[6]) Lösung schnell unter fließendem Wasser.

Bald bilden sich die scharlachroten Nadeln des Nickel-dioximins. Die Niederschläge aus einem Rohstoff werden nach einigen Stunden gemeinsam in einer kleinen Glasfilternutsche gesammelt.

Reinigung der Nickel-dioximine[7]).

Jeder Niederschlag wird nacheinander mit wenig Wasser, Alkohol und Äther aufgewirbelt, trockengesogen, mit wenig heißem Wasser auf ein Uhrglas gebracht und auf dem siedenden Wasserbad getrocknet. Dann wird ein Glührohrchen mit dem Niederschlag bei einem Druck von 4 mm in ein Natrium-kaliumacetat-Bad von 260° senkrecht wenig eingetaucht. Nach einigen Sekunden setzt sich ein prachtvoll roter Ring des flüchtigen Nickel-dioximins über der Eintauchstelle ab.

Umwandlung der Nickel-dioximine in Dioxime.

Der Glasring mit dem Nickelsalz wird abgesprengt und im engen, röhrenförmigen Schütteltrichterchen unter Äther gesetzt. Dieser Äther wird verworfen. Dann wird der Ring mit 10%iger Schwefelsäure bedeckt, mit dem PREGLschen „Glasquirl"[8]) vom Niederschlag befreit und herausgehoben. Die Schwefelsäure wird mit dem

---

[5]) Alle verwendeten Gefäße müssen vorher ausgedämpft und auf Abwesenheit von Diacetyl geprüft werden. 1 ccm des verflüssigten Abdampfes wird versetzt mit 0,1 ccm 20%iger wässeriger Lösung von salzsaurem Hydroxylamin, 0,05 ccm 1,25%iger wässeriger Lösung von $NiSO_4 . 7H_2O$ und so wenig 25%igem Ammoniak, daß die Flüssigkeit gerade basisch ist. Wenn nach 2 Stunden keine roten Nadeln gefallen sind, so war die Vorrichtung frei von Diacetyl. Zur Gegenprobe auf umsatzhemmende Stoffe fügt man dann noch (nicht im selben Arbeitsraum!) 0,05 ccm einer 0,05%igen wässerigen Lösung von Diacetyl hinzu. Nach längstens 2 Stunden müssen nun rote Nadeln entstanden sein.

[6]) Rötet die Lösung jetzt Lackmus, so macht man mit 25%igem Ammoniak wieder schwach basisch.

[7]) Vergl. hierzu: H. SCHMALFUSS u. H. BARTHMEYER, Nachweis von Diacetyl und Methylacetylcarbinol in Lebensmitteln, Ztschr. f. Untersuchung der Lebensmittel (1931), im Druck.

[8]) F. PREGL, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., Springer, Berlin 1930, S. 243.

doppelten Raumteil Äther überschichtet und durch 5minütiges Schütteln vom entstehenden Dioxim befreit. Nachdem die Schwefelsäure abgelassen und die Trichterwand über dem Äther mit Fließpapier von anhaftender Schwefelsäure befreit wurde, bringt man die ätherische Lösung auf ein Uhrglas. Durch Handwärme werden Äther und Wasserspuren vertrieben. Dann wird über Phosphorpentoxyd nachgetrocknet. Das Dioxim hinterbleibt meist noch unrein.

Reinigung der Dioxime.

Ein gesäubertes Glasrohr von 0,6 cm lichter Weite wird etwa derart ausgezogen, wie es Abb. 1 zeigt.

Abb. 1.
(Auf ⅓ verkleinert [4 = 4 cm].)

Bei a sprengt man jeweils ab und schmelzt rund. Im unteren Teil eines Flämmchens von 2,5 cm Höhe und 0,3 cm Breite erwärmt man das Rohr bei b unter Drehen und zieht außerhalb des Flämmchens aus zu einem dünnwandigen Haarrohr von 0,04 cm[9]) äußerem Durchmesser und etwa 4 cm Länge (Abb. 2).

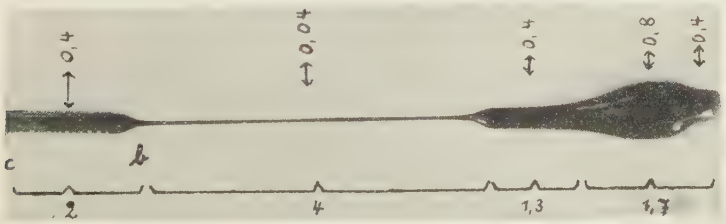


Abb. 2.
Richtige Größe. (Die Zahlen geben Zentimeter an; $\updownarrow$ = äußerer Durchmesser.)

[9]) Für sehr hitzeflüchtige Stoffe wie Äthylglyoxal-dioxim 0,03 cm.

Ein Kupferdraht[10]) von 0,1 cm Durchmesser und 10 cm Länge wird an einem Ende mit Hammer und Feile flach zugeschärft, so daß er, von c eingeführt, bis b vordringen kann. Mit Hilfe dieses Drahtes wird vom Uhrglas soviel Dioxim abgekratzt, wie einem viertel Stecknadelkopf entspricht. Die Menge wird bis b eingeführt und dort abgeklopft oder an die Wand abgestrichen. Wenn nötig, wird das Rohrende c mit einem Wattebäuschchen ausgeputzt. (Ist das Dioxim klebrig, so daß es sich nicht vom Kupferdraht lösen will, so streicht man es auf die Spitze eines sehr dünnen Glasstäbchens und führt ebenfalls bis b ein [Abb. 2].)

Nun verschmelzt man über einem Flämmchen von 2,5 cm Höhe und 0,3 cm Breite das Rohrende c mit einem Glasstäbchen, ohne daß Flammengase ins Innere gelangen, und zieht, das Rohr verschließend, über dem Flämmchen ab. (Liegt ein Glasstäbchen mit Dioxim im Rohr, so verschmelzt man es zu Beginn des Abziehens derart mit der Glaswand, daß es seine Lage im Röhrchen beibehält.) Das alles muß schnell und vorsichtig unter gelindem Drehen geschehen, damit das Dioxim nicht heiß wird.

Dann schließt man das Röhrchen mit dem dickeren Ende an eine Pumpe und taucht bei 4 mm Innendruck das andere Ende so tief in ein Glycerinbad von 170°, daß b (Abb. 2) 0,5 cm unter dem Glycerinspiegel liegt. Das flüchtige Dioxim setzt sich schnell unmittelbar über dem Flüssigkeitsspiegel ab. Man löst von der Pumpe, spült das Glycerin durch wiederholtes Eintauchen in Wasser, das Wasser mit Alkohol fort und trocknet äußerlich mit Fließpapier. Bei b schneidet man ab und schmelzt im Flämmchen vorsichtig das Haarrohrende zu. Dann treibt man das Dioxim bei 150° vor der Pumpe um 1 cm höher hinauf, nach dem dickeren Ende zu. Man löst von der Pumpe, spült wieder äußerlich ab, trocknet und schneidet etwa 0,5 cm[11]) oberhalb und unterhalb des Kristallgürtels ab. Ein Ende des Röhrchens läßt sich durch dreimaliges Berühren des Flammensaumes leicht zuschmelzen. Beim zweiten Ende muß man hierbei darauf achten, daß es sich nicht zur dünnwandigen Kugel aufbläht. Man muß mit dem Vergrößerungsglas prüfen, ob das Röhrchenende vollständig verschlossen wurde. Sonst wird es noch einmal kurz in den Flammensaum gehalten.

[10]) Nicht Nickel, da sonst leicht Nickel-dioximin wieder entsteht.

[11]) Für besonders flüchtige Stoffe 0,3 cm.

Jedes Röhrchen wird einzeln auf ein bezeichnetes Uhrglas gelegt.

Bisweilen ist das Dioxim mit einem anderen flüchtigen Dioxim oder sonstigem flüchtigem Stoff verunreinigt. Z. B. enthält das Dioxim aus Traubenzucker einen schwerer flüchtigen Stoff, das Dioxim aus Zellstoff einen leichter flüchtigen. Dann nimmt man eine größere, z. B. die doppelte Menge des unreinen Dioxims, treibt nur einen Teil, z. B. die Hälfte, empor und mißt die benötigte Zeit mit der Stoppuhr. Für den Schmelzpunkt verwendet man beim Dioxim aus Traubenzucker nur den zuletzt aufgestiegenen Anteil, beim Dioxim aus Zellstoff nur den zurückgebliebenen. Später verfährt man beim bekannten Vergleichsstoff ebenso. Auf diese Weise lassen sich leicht Bedingungen ermitteln, um den Mischschmelzpunkt sachgemäß vorzubereiten.

Ebenso verfährt man mit dem bekannten Vergleichsstoff. Für den Mischschmelzpunkt mischt man mit dem Kupferdraht auf einem Uhrgläschen bekanntes und unbekanntes Dioxim zu gleichen Teilen, und zwar nur so viel, wie für die Bestimmung nötig ist.

Bestimmung des Schmelzpunktes und des Mischschmelzpunktes.

Man legt die drei Röhrchen so nebeneinander, daß die Kristallgürtel in gleicher Höhe liegen und daß sich das Gemisch in der Mitte befindet, und merkt sich eins der äußeren Röhrchen an einer bleibenden Besonderheit: etwa, das Röhrchen mit bekanntem Dioxim sei am längsten. Dann nimmt der schwach feuchte Zeigefinger die Röhrchen so auf, daß sie ihre Lage zueinander bewahren. Der Daumen faßt schnell nach. Zeigefinger und Daumen verdecken jetzt die Kristalle, lassen aber das eine Ende jedes Röhrchens 0,3 cm weit frei hervorragen. Die andere Hand hält ein Glasstäbchen von 0,1 cm Dicke und 7 cm Länge, unter Drehen um die Längsachse, mit dem einen Ende in die Spitze der kleinen Flamme, bis es eine hell glühende Glaskugel von 0,25 cm Durchmesser trägt. Mit dieser berührt man schnell unter leichtem Druck die nahe bereitgehaltenen freien Enden der Röhrchen und zieht sofort an den anderen Enden sanft, so daß die Röhrchen in der Verlängerung des Stäbchens angeschmolzen sind. (Entsprechend verwendet man für die Bestimmung des Fehlerbereiches drei Röhrchen, die den gleichen Stoff enthalten [Abb. 3].)

Das Stäbchen wird, wie sonst gewöhnliche Schmelzpunktsröhr-

chen, am Thermometer mit einem schmalen Gummiring befestigt, den man von einem Schlauch-Ende passend abschnitt. Die Röhrchen sind dem Beobachter zugewandt, während die Gradteilung nach einem seitlichen Beobachter gerichtet ist. Die Kristalle ruhen

Abb. 3.

(Etwa 3mal vergrößert.)

vor der Mitte der Quecksilberkugel. Neben dem Thermometer befindet sich im gleichen Kork ein zweites, dessen Quecksilberkugel im Augenblick des Schmelzens in der Mitte des herausragenden Quecksilberfadens des ersten hängen soll. Bei genauen Messungen soll ein weites Rohr die herausragenden Quecksilberfäden der Thermometer umschließen und so gegen Luftzug schützen. Die

beiden Thermometer werden in ein Becherglas von 600 ccm Inhalt gesenkt, das auf einem engmaschigen Drahtnetz ruht. Das Becherglas ist 6 cm hoch mit Glycerin von 215° C angefüllt. Das Thermometer taucht bis zum Nullpunkt ein und ist in dieser Lage fest-

Abb. 4.

(Etwa auf die Hälfte verkleinert.)

geklammert. Unter das Becherglas wird sofort ein rauschender Teclubrenner geschoben. Der Wärmegrad des Bades nimmt in 10 Sekunden um 1° zu, weil sich das Dioxim bei langsamerem Erhitzen merklich zersetzen würde[12]). Das Glycerin muß während

[12]) E. Fischer, B., **41**, 76 (1908).

des Erhitzens gleichmäßig und stark durchgerührt werden. Als Rührer dient ein Glasstab der abgebildeten Form (Abb. 4) mit einem Glasrohr als Führung. Im Ausschnitt (auf dem Bild 4 unten in der Mitte) ruht der untere Teil des Thermometers. Das Durchschmelzen der Kristalle wird von vorn beobachtet mit Hilfe eines Vergrößerungsglases oder besser eines „binokularen Mikroskops", das waagrecht, in den drei Richtungen des Raumes verschiebbar, befestigt ist. Zweckmäßig liest ein zweiter Beobachter die zugehörigen Wärmegrade an beiden Thermometern ab. Der Schmelzpunkt wird wie üblich berichtigt[13]).

Die Schmelzpunkte müssen innerhalb des Fehlerbereichs übereinstimmen, der für hitzeempfindliche Stoffe mit der Höhe des Schmelzpunktes zunimmt und 0,5 bis 4° beträgt. Die gleichzeitige Beobachtung der drei Röhrchen nebeneinander macht die unvermeidbaren kleinen Unregelmäßigkeiten im Erhitzen unschädlich. Wohl schwanken die Zahlenwerte für die Punkte des Durchschmelzens (Entstehen eines Flüssigkeitssäulchens) bei hitzeempfindlichen Stoffen; aber der bekannte Stoff liefert jeweils den entscheidenden Vergleichs-Schmelzpunkt.

Berichtigte Schmelzpunkte[14]) der Dioxime aus Diacetyl, gewonnen aus Zucker, Stärke, Zellstoff und Weinsäure, sowie berichtigte Mischschmelzpunkte mit künstlichem Diacetyldioxim.

	Berichtigter Fp. des Dioxims aus	Berichtigter Misch-Fp. mit künstlichem Diacetyldioxim	Berichtigter Fp. des künstlichen Diacetyldioxims
Traubenzucker . .	234,5	236,5	237,5
Rohrzucker . . .	228,5	229,5	232,5
Stärke	233,5	234	234,5
Zellstoff	235,5	234,5	236
Weinsäure	233	235	233

Daß nicht das nahverwandte Äthylglyoxal-dioxim vorliegt, zeigt die folgende Tafel mit ihrer Anmerkung *). Die Tafel enthält außerdem noch ein Beispiel aus einer anderen Stoffklasse.

[13]) Houben-Weyl, Die Methoden der organischen Chemie I, 2. Aufl., Thieme, Leipzig 1921, S. 709.

[14]) Auf halbe Grade abgerundet.

Berichtigte Schmelzpunkte[14]*) hitzeempfindlicher flüchtiger Stoffe, in drei Haarröhrchen gleichzeitig bestimmt.*

	Links	Mitte	Rechts	Nach dem Schrifttum
Äthylglyoxal-dioxim*)	123,5°	123,5°	123,5°	bisher unbekannt
α-Brom-iso-valerianylharnstoff (Bromural)**)	139,5°	137.5°	137,5°	147 bis 149°

*) Äthylglyoxal-dioxim, das wir zum Vergleich aus einer winzigen Menge des zugehörigen Nickel-dioximins nach dem hier beschriebenen Verfahren gewannen, war nicht ganz so rein. Der Schmelzpunkt und der Mischschmelzpunkt mit Diacetyldioxim lagen tiefer.

**) Die kleinen Kristalle bildeten sich hier nicht zu größeren um. Kleine Kristalle schmelzen früher: Houben-Weyl, Die Methoden der organischen Chemie I, 2. Aufl. Thieme, Leipzig 1921, S. 704, 705, 731.

Wesentlich kleiner dagegen wird der Fehlerbereich, wenn hitzeunempfindliche flüchtige Stoffe im langsam geheizten Bad geschmolzen werden. Der Wärmegrad des Bades nimmt dann in 1½ Minuten um 1° zu. Wir bestimmten den Schmelzbeginn[15]):

Berichtigte Schmelzbeginne[14]*) hitzeunempfindlicher flüchtiger Stoffe, in drei Haarröhrchen gleichzeitig bestimmt.*

	Links	Mitte	Rechts	Nach dem Schrifttum
Benzoesäure**)	117°	117°	117°	121·4°
Diäthylbarbitursäure**) (Veronal)	188°	188°	188°	190° bis 191°
Phthalimid	233°	232·5°	232·5°	233·5°

**) Siehe vorige Tafel.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein einfaches Verfahren beschrieben, winzige Mengen flüchtiger Kriställchen zu reinigen und ihren Schmelzpunkt zu bestimmen. Das Verfahren hat auch Wert für die Untersuchung

[15]) Houben-Weyl, Die Methoden der organischen Chemie I, 2. Aufl., Thieme, Leipzig 1921, S. 721, 722.

von Heilmitteln und von Lebensmitteln, besonders für gerichtliche Zwecke.

2. Diacetyl wird nachgewiesen in den hitzebürtigen (pyrogenen) Gasen aus Traubenzucker, Rohrzucker, Stärke, Zellstoff und Weinsäure.

Wir danken der „Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft" für ihre Beihilfe sowie Fräulein C. Hüser für ihre Hilfeleistung

Eine einfache elektrolytische Mikrobestimmung von Quecksilber.

Von

F. Patat.

Aus dem I. Chemischen Universitätsinstitut Wien.

(Eingelangt am 5. Oktober 1931.)

Die Bestimmung von Quecksilber, vor allem in den Ausscheidungsprodukten des menschlichen Organismus, war immer von Bedeutung. So ist es verständlich, daß auch der erste Versuch, die Elektroanalyse zur Mikroanalyse heranzuziehen, von E. Jänecke[1]) bei der Bestimmung von Quecksilber im Harn unternommen wurde. Die ersten genaueren Angaben über eine Apparatur für quantitative Mikrobestimmung auf elektrolytischem Wege mit bewegter Kathode macht R. Heinze[2]). Eingehendere Untersuchungen stammen von E. H. Riesenfeld und F. Möller[3]), die auch die wichtigsten experimentellen Schwierigkeiten und Fehlerquellen eingehend diskutieren. Sie arbeiten mit bewegter Anode. Ermöglicht wird die relativ hohe Genauigkeit, die sie erreichen, durch Verwendung einer eigens konstruierten Mikrowaage[4]), die als geringstes Gewicht $3{,}3 \cdot 10^{-8}$ g zu wägen erlaubt, also fast die 100fache Empfindlichkeit der normalen Mikrowaagen besitzt. In neuerer

[1]) Ztschr. analyt. Chem., **43**, 547 (1904), „Über eine Methode zur quantitativen Bestimmung und zum Nachweis sehr geringer Quecksilbermengen im Harn unter Zuhilfenahme der Nernst-Waage".

[2]) Ztschr. angew. Chem., **27**, I, 237 (1914).

[3]) Ztschr. Elektrochem., **21**, 137 (1915).

[4]) E. H. Riesenfeld und F. Möller, loc. cit.

Zeit befassen sich vor allen A. STOCK[5]) und Mitarbeiter mit den Bestimmungsmöglichkeiten von Quecksilber in seinen Verbindungen und in freier Form und geben auch eine elektrolytische Bestimmungsmethode[6]) an. Vor den früher zitierten hat sie große Einfachheit voraus, ferner wird als Elektrolyt nicht eine salpetersaure, sondern eine oxalsaure Ammonoxalatlösung verwendet.

In die Lage versetzt, metallisches Quecksilber in Mengen von 0,5 mg zu bestimmen, versuchte ich zuerst nach der bei STOCK und HELLER[6]) angegebenen Methode zu arbeiten: Lösung des Quecksilbers durch Einleiten von Chlor, Vertreibung des überschüssigen Chlors durch Kohlensäure und Elektrolyse nach Zugabe von Ammonoxalat und Oxalsäure. Bei der Elektrolyse stellten sich aber mannigfache Störungen ein. Anfänglich verwendete ich einen sehr schwachen Platindraht als Anode. Bald nach Einschaltung der Elektrolyse trübte sich die Elektrolytlösung milchig und die Resultate wurden zu tief. Da bei Verringerung der Stromdichte durch Verwendung eines Platinblechstreifens als Anode und möglichst kleinem Quecksilbergehalt in der Lösung die Trübung schwächer wurde, bisweilen überhaupt nicht auftrat, so dürfte es sich um anodische Oxydation des Quecksilbersalzes handeln. Verunreinigungen des Elektrolyten kamen als Ursache der Erscheinung n i c h t in Frage. Wie eben erwähnt, zeigte auch bei Verwendung von Platinblech als Anode und kleinem Quecksilbergehalt, unter 0,3 mg[7]), die Lösung manchmal eine Trübung und die Resultate waren unzuverlässig. Von 40 ausgeführten Bestimmungen waren nur zehn bis auf wenige Prozente richtig. Ob eine geringe Oxydation unvermeidlich ist oder ob die Trübung noch auf andere Ursachen zurückzuführen ist, wurde nicht untersucht. Wurde eine schon trübe Lösung mit einer starken Säure (Schwefelsäure, Salpetersäure) angesäuert, so verschwand die Trübung und das Resultat war gut. Das veranlaßte mich, überhaupt folgenden anderen Analysengang zu wählen.

Das metallische Quecksilber wird in möglichst wenig ($^1/_2$ bis 2 cm^3) konzentrierter Salpetersäure aufgelöst, die Lösung in einem

[5]) Ztschr. angew. Chem., **44**, 200 (1931). Dort auch alle früheren Arbeiten von A. STOCK und Mitarbeitern zitiert.

[6]) A. STOCK und R. HELLER, Ztschr. angew. Chem., **39**, 466 (1926).

[7]) Von 0,3 mg abwärts gibt STOCK Testversuche an.

Kolben auf ein gewünschtes Volumen gebracht und ein Teil davon elektrolysiert. Die Anordnung (Abb. 1), prinzipiell die gleiche wie bei STOCK, ist folgende: Elektrolysiergefäß ist ein möglichst schmales und hohes Bechergläschen, das nach der Menge des Elektrolyten (8 bis 20 cm^3) dimensioniert wird. Das Quecksilber wird

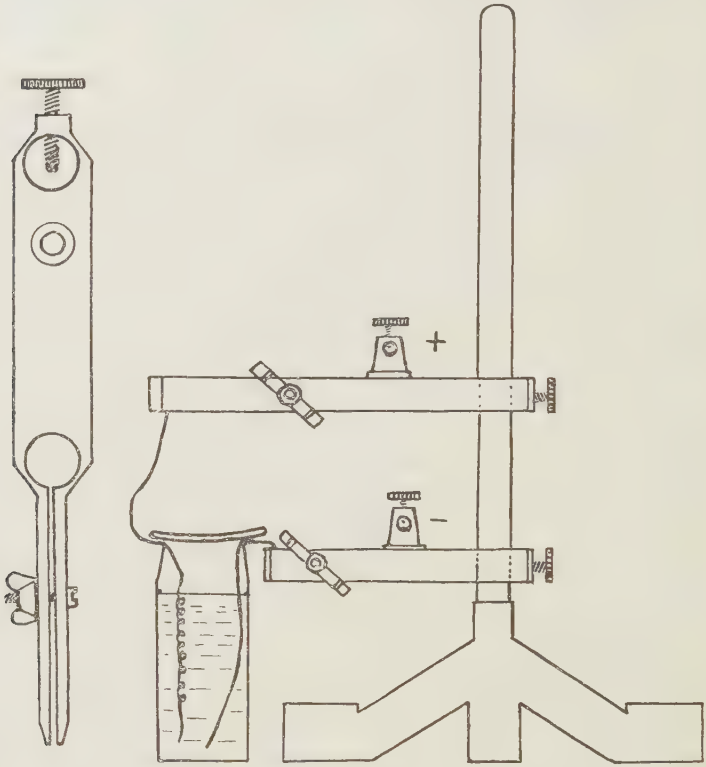


Abb. 1.

auf einen 6 bis 8 cm langen, 0,3 mm starken Golddraht (Gewicht 0,1 bis 0,15 g) kathodisch niedergeschlagen. Als Anode dient ein Platindraht, der zu einer schmalen Spirale gedreht ist. Die Drähte sind knapp über dem Elektrolysiergefäß abgebogen und werden erst in einiger Entfernung zwischen Messingplättchen geklemmt, um auf alle Fälle eine Benetzung der Klemmen zu vermeiden. Ein Uhrgläschen, das wiederholt mit einigen Tropfen Wasser abgespült wird, verhindert ein Verspritzen der Lösung. Die Elektrolyt-

lösung soll nur schwach sauer sein ($^1/_{10}$ normal). Aber auch aus 2 n-Lösung gelingt noch die Abscheidung gut, nur ist der Quecksilberbeschlag dunkler und poröser.

Elektrolysiert wird mit einer Klemmenspannung von 3 Volt und mit einer Stromstärke von 0,015 bis 0,080 Ampère je nach der Säurekonzentration des Elektrolyten bei sonst gleichen Bedingungen. Als Rührung genügt die Gasentwicklung an den Elektroden, wenn das Elektrolysiergefäß schmal ist. Die Elektrolyse dauert bei rund 0,025 Ampère und Zimmertemperatur mindestens 15 Stunden. Besonders gegen Schluß erfolgt die Abscheidung langsam.

Elektrolyt: 8 cm³, in bezug auf Säure $^1/_{10}$ normal.
Angewandt 0,352 mg Quecksilber als Quecksilbernitrat.
Zimmertemperatur.
Spannung 3 Volt.
Stromstärke 0,025 Ampère.

Dauer in Stunden	Gefunden in mg
4	0,271
7	0,318
10	0,323
15	0,354

Ist die Elektrolyse beendet, so wird der Golddraht unter Spannung aus dem Elektrolyten entfernt und durch Eintauchen in Wasser gewaschen. Das Quecksilber haftet so fest, daß dadurch keine Verluste entstehen. Die Golddrähte werden über Phosphorpentoxyd drei Stunden oder reinlicher über mit konz. Schwefelsäure getränktem Asbest 24 Stunden lang getrocknet. Als Exsikkator dient ein Wägegläschen (3 × 6 cm). Zur Reinigung werden die Golddrähte durch die Spitze einer kleinen, nicht zu heißen Flamme gezogen. Dabei ist darauf zu achten, daß sie nur schwach glühen, da sie sehr leicht abschmelzen. Auch in einem Glasröhrchen können sie bis zum Erweichen des Glases erhitzt werden.

Die Genauigkeit der Bestimmung hängt in erster Linie von der Genauigkeit der Wägung ab. Auf der mir zur Verfügung stehenden Mikrowaage (Starke und Kammerer, Wien) konnte ich bei möglichster Eliminierung der Nullpunktschwankungen und wiederholtem Auswägen bestenfalls auf 0,002 mg genau wägen. Die

meisten Resultate liegen auch zwischen 0,004 mg vom Sollwert. Ein Elektrolysenfehler durch verschiedene Gasbeladung der Elektroden, Löslichkeit, Verdampfung oder Oxydation des Quecksilbers, geringe metallische Verunreinigungen der verwendeten Säure kommt bei dieser Genauigkeit nicht mehr in Frage, sauberes Arbeiten (fettfrei!) und kleine Säurekonzentrationen vorausgesetzt.

Analysenresultate.

Elektrolyt: 8 bis 20 cm^3, Säurekonzentration, wenn nicht anders angegeben, ungefähr $^1/_{10}$ normal.

Zimmertemperatur.

Dauer 20 Stunden.

Spannung 3 Volt.

Stromstärke 0,015 bis 0,080 Ampère, je nach Säuregehalt des Elektrolyten.

Quecksilber		
angewandt in mg	gefunden in mg	Bemerkung
0,176	0,173	
0,235	0,234	
	0,238	
0,352	0,350	
	0,359	
0,470	0,475	2 n.
	0,473	Säurekonzentration
0,880	0,889	
	0,878	

Für Golddrähte im beschriebenen Ausmaß, die 5 bis 6 cm in den Elektrolyten tauchen, bedeuten 0,9 mg Quecksilber die größte Menge, die festhaften bleibt. Hat man größere Mengen abzuscheiden, so ist ein längerer, in eine Spirale gedrehter Golddraht zu verwenden.

Selbstverständlich kann das Quecksilber auch aus der schwach salpetersauren Lösung irgendeines Quecksilbersalzes (die meisten organischen Säuren stören) nach dieser Methode bestimmt werden.

Schließlich sei noch ein Anwendungsgebiet kurz gestreift.

A. Verdino[8]) beschreibt eine Mikrobestimmung von Quecksilber in organischen Verbindungen. Er zerlegt die Substanz im

[8]) Mikrochemie, **VI**, 5—12 (1928).

Rohr mit konzentrierter Salpetersäure und elektrolysiert. Mit Hilfe der hier beschriebenen Anordnung kann das Quecksilber noch aus dem zehnten Teil der bei VERDINO angegebenen Substanzmenge bestimmt werden.

BEITRAG ZUR MIKROMETRISCHEN BESTIMMUNG KLEINSTER QUECKSILBERMENGEN.

Von

VLADIMÍR MAJER.

Aussig, Č. S. R.

(Eingelangt am 26. Oktober 1931.)

Nach den Versuchen von RAASCHOU[1]), EMICH[2]), STOCK und ZIMMERMANN[3]), die mikrometrische Methode zu einem quantitativen Verfahren auszuarbeiten, brachte die Veröffentlichung von BODNÁR und SZÉP[4]) einen bedeutungsvollen Fortschritt. Jedoch stimmt der Verfasser mit STOCK und LUX[5]) darin vollkommen überein, daß das BODNÁR'sche Verfahren einen ernstlichen Nachteil hat, denn es gestattet, nicht mehr als 0,1 ccm Lösung zu analysieren, wodurch diese Methode für die meisten praktischen Zwecke viel zu unempfindlich wird. Das Einengen des Volumens ist mit Schwierigkeiten verknüpft und ist nicht in allen Fällen ohne Verluste an Quecksilber durchführbar. STOCK und LUX ist es weiterhin gelungen, die mikrometrische Methode zu einem viel allgemeineren und sehr genauen Verfahren auszuarbeiten; die Autoren schlagen das Quecksilber aus der ursprünglichen Lösung (10 bis 20 ccm) elektrolytisch auf einem Kupferdraht nieder.

In der vorliegenden Mitteilung soll nun gezeigt werden, daß auch die Möglichkeit gegeben ist, das Ausscheiden des Quecksilbers aus den Lösungen von größerem Volumen ohne Anwendung der Elektrolyse quantitativ zu gestalten. Weiterhin werden einige interessante Erscheinungen bei dem Abdestillieren des Quecksilbers und eine neue Ausführungsform des Meßverfahrens beschrieben.

[1]) Ztschr. analyt. Chem., **49**, 172 (1910).
[2]) Ztschr. analyt. Chem., **54**, 500 (1915).
[3]) Ztschr. angew. Chem., **41**, 546 (1928).
[4]) Biochem. Ztschr., **205**, 219 (1929).
[5]) Ztschr. angew. Chem., **44**, 200 (1931).

Ausscheidung des Quecksilbers aus der Lösung.

Es war vor allem notwendig, einen Einblick in die sich abspielenden elektrochemischen Prozesse und besonders in die Kinetik der Abscheidung des Quecksilbers aus den hochverdünnten Lösungen zu gewinnen. Es sind folgende Versuche durchgeführt worden:

Ein Reagenzrohr (Länge 110 mm, lichte Weite 8 bis 8,5 mm) wurde mit zirka 5 ccm Lösung gefüllt (0,5 g KCl, 10 γ Hg als $HgCl_2$, 1 Tropfen zirka gesättigte $FeSO_4$-Lösung, 0,1 ccm 0,5%ige $CuSO_4$-Lösung, 2 Tropfen 1 n-H_2SO_4). Das Röhrchen wurde weiterhin in ein Wasserbad von bekannter Temperatur eingestellt und mittels einer Kapillare Kohlendioxyd in ganz feinen Blasen durch die Lösung hindurchgeleitet. Nun wurde ein Eisendraht (Länge 110 mm, Dicke 0,4 mm, übliche Vorreinigung) in die Lösung eingebracht und 10 bis 15 Minuten in dem Röhrchen gelassen. Hierauf wurde der Draht herausgenommen und das ausgeschiedene Quecksilber bestimmt. In die Lösung wurde nun nach Zugabe von 0,05 ccm 0,5%iger $CuSO_4$-Lösung ein zweiter Draht gebracht und in der oben beschriebenen Weise die 10 bis 15 Minuten lang dauernde Abscheidung des Quecksilbers 5- bis 6mal wiederholt. Die Versuche sind bei Zimmertemperatur und bei 50 bis 60°, mit und ohne Rühren, mit und ohne vorheriger Zugabe von Chlorwasser (Art der Beseitigung des Chlors siehe unten) durchgeführt worden.

Es wird nicht beabsichtigt, im Rahmen dieser kurzen Mitteilung über die Resultate ausführlich zu berichten[6]). Im großen und ganzen hat sich gezeigt, daß die Ausscheidung von Quecksilber sehr genau nach der Gleichung

$$\log s = \log s_0 - 0{,}434\, K \,.\, t$$

(s_0 ... die ursprüngliche, s ... die nach der Zeit t vorhandene Menge Quecksilber in der Lösung) vor sich geht, so daß der reaktionsgeschwindigkeitsgebende Vorgang höchstwahrscheinlich allein in der Diffusion der Quecksilberionen zu der Grenze Draht—Flüssigkeit (bezw. der Kupferionen von dieser Grenze) zu suchen ist. Die Konstante K ist in üblicher Weise von der Temperatur, von

[6]) Die im weiteren mitgeteilten Angaben sind als vorläufige zu betrachten. Über die Kinetik der Abscheidung des Quecksilbers sowie über einige aus den Versuchen sich ergebenden Folgerungen wird an anderer Stelle berichtet werden.

der Oberfläche des Drahtes und von der Rührungsintensität abhängig und beträgt in einem für die analytischen Zwecke angewandten Falle

$$K = 4{,}9 \cdot 10^{-2}\ \text{Min.}^{-1}.$$

Wird nun eine Ausscheidung von 99% verlangt (ein Fehler von 1% des Wertes ist für die meisten Zwecke genügend klein), so berechnet sich die dazu notwendige Zeit zu

$$t = \frac{\log \frac{s_0}{s}}{0{,}049 \cdot 0{,}434} = \frac{2}{0{,}021} = 94\ \text{Min.}$$

Viele Versuche haben tatsächlich bestätigt, daß in 1½ Stunden die Ausscheidung des Quecksilbers praktisch vollkommen verlaufen ist.

Behufs Bestimmung des Quecksilbers in einer chlorhaltigen Probe geschieht die Abscheidung folgendermaßen:

Die Lösung (Volumen 5 ccm) wird in das oben beschriebene Glasrohr eingeführt, mit 0,5 g KCl versetzt und mittels einer Kapillare gereinigte Luft 10 Minuten lang durchgeleitet. Es wurde festgestellt, daß bei diesen Bedingungen 10 Minuten genügen, um den Chlorgehalt auf zirka 10% des ursprünglich vorhandenen herabzusetzen. Der Rest wird durch Zugabe von 1 Tropfen $FeSO_4$-Lösung zerstört. Nachdem man 1 Tropfen 1 n-H_2SO_4 und 0,1 ccm 0,5%ige $CuSO_4$-Lösung zugefügt hat, wird das Röhrchen am Wasserbade auf 50 bis 60° erwärmt und, wie oben erwähnt, durch eine Kapillare Kohlendioxyd durchgeleitet. Der Gasstrom wirkt nicht nur als Rührer, sondern schützt auch die Lösung gegen die Oxydation durch den Luftsauerstoff. So wird die Abscheidung des Quecksilbers mittels Eisendraht nach Zugabe von 0,1 ccm (bezw. 0,05 ccm) $CuSO_4$-Lösung durch je 30 Miunten 3mal nacheinander wiederholt und die Drähte gemeinsam weiter verarbeitet. Es ist selbstverständlich, daß man bei kleinen Mengen von Quecksilber oder allgemein, wo ein Fehler von 5 bis 10% des Wertes zulässig ist, mit 2 Drähten auskommt.

Beleganalysen:

Angewendet:	14,40	10,05	10,00	5,47	2,98	1,02	0,50	0,096 γ Hg
Gefunden:	14,31	10,08	9,86	5,28	3,07	1,14	0,50	0,105 γ Hg

Das Volumen von 5 ccm (50mal größer als bei BODNÁR und SZÉP) ist vielleicht für manche Zwecke immer noch nicht gänzlich ausreichend, es genügt aber vollständig z. B. bei der Luftanalyse (Feuchtigkeitswasser, Ausspülungswasser). Schließlich ist noch zu bemerken, daß auch beim Abscheiden von Quecksilber in der oben beschriebenen Weise aus einem Volumen von 20 ccm keine qualitative Änderung des Abscheidungsvorganges zu erfolgen scheint. Die Konstante K ist allerdings etwas kleiner, ändert sich aber (beim Einhalten gewisser Bedingungen) nicht viel. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß bei dem Prozesse höchstwahrscheinlich die Phasengrenzfilme eine bedeutungsvolle Rolle spielen und daß man die Verminderung der Dicke derselben in gewissen Grenzen in der Hand hat.

Abdestillieren und Vereinigen des Quecksilbers.

Bei Abdestillieren des an den Drähten abgeschiedenen Quecksilbers in einem Destillationsrohr wurde eine interessante Erscheinung beobachtet. In Übereinstimmung mit STOCK und LUX (l. c.) ist das abdestillierte Quecksilber stets mit einem farblosen Kondensat verunreinigt, auch dann, wenn die Destillationsröhren vorher ausgeglüht und die quecksilberhaltigen Drähte mit Alkohol und Äther behandelt und im Exsikkator getrocknet (15 Minuten) wurden. Das Kondensat fehlte aber auch in dem Falle nie, wenn die Dauer der Trocknung im Exsikkator (über Phosphorpentoxyd) auf eine Stunde (Versuch) erhöht wurde. Es hat sich aber bald gezeigt, daß das Bestreben, das Kondensat zu beseitigen, nicht richtig war weil dasselbe in eigentümlicher Weise begünstigend wirkt. In dem Maße, als man die Drähte, von links beginnend, in das Glas blasenfrei einschmilzt, schreiten die Dämpfe des Wassers[7]) und des Quecksilbers nach rechts fort, und zwar der Wasserdampf voraus. In dem Momente, wo er in die Kapillarverengung gelangt, kondensiert sich das Wasser in sichtbarer Weise und bildet von nun an einen beweglichen, vollkommen schließenden Stöpsel, der das Quecksilber von außen gasdicht trennt. In diesem Falle scheinen nun die Befürchtungen, daß durch die Flüchtigkeit des Quecksilbers Verluste entstehen, grundlos zu sein, da das ge-

[7]) Es wird angenommen, daß das Kondensat hauptsächlich aus Wasser besteht.

schlossene Volumen von dem einen zugeschmolzenen Ende der Kapillare bis zu dem Kondensatstöpsel bei gewöhnlicher Temperatur höchstens Quecksilbermengen in der Größenordnung 10^{-4} g enthalten kann[8]) (das Volumen beträgt weniger als 2 mm³), und deshalb erscheint die immer gefährliche Tiefkühlung der Kapillare als unnötig. Ganz merkwürdig wirkt aber die kleine Kondensatsäule auf die Vereinigung des Quecksilbers, so daß in den meisten Fällen (Einhaltung gewisser Bedingungen) schon nach Beendigung der Destillation sämtliches Quecksilber in einem einzigen Kügelchen vorhanden ist. Um diese Erscheinung zu erklären, ist anzunehmen, daß bei und nach dem Zusammenschmelzen der Kapillare, durch unregelmäßige Schwankungen der Temperatur eine Hin- und Herbewegung der Kondensatsäule verursacht wird, so daß die soeben entstandenen Quecksilbertröpfchen unmittelbar in Berührung gebracht werden. Daß dabei ein Zusammenfließen der Tröpfchen von selbst erfolgt, deren Oberfläche sich sozusagen fast „in statu nascendi" befindet, ist begreiflich. Man kann unmöglich bestreiten, daß die Oberfläche des Quecksilbers seine Neigung zu der Vereinigung mit einer anderen Oberfläche mit der Zeit vermindert, was durch fortschreitende Verunreinigung auch mit ganz außerordentlich kleinen Mengen von Fremdstoffen (vielleicht sogar nur adsorbierte) verursacht werden kann[9]). Es ist auch tatsächlich beobachtet worden, daß 2 Quecksilbertröpfchen, die bald nach der Entstehung verhältnismäßig glatt zusammenflossen, nach dem Stehen über Nacht (unter Alkohol), durch wiederholtes Erwärmen, Klopfen, Schütteln auf einer speziellen Schüttelmaschine, nicht zu vereinigen waren.

Es ist weiter versucht worden, ein derartiges Flüssigkeitströpfchen künstlich herzustellen. Es entstehen da aber sofort Schwierigkeiten bei der Dosierung, da das Flüssigkeitssäulchen nur einige Zehntelmillimeter lang sein darf. Anderenfalls bietet die Flüssigkeit in der Kapillare einen so großen Widerstand, daß sich auf dem in der Hitze sich befindenden Ende sofort eine Blase bildet, die dann meist zerspringt. Am besten verfährt man derart, daß

[8]) Übersättigungserscheinungen finden wegen des Vorhandenseins einer Quecksilberoberfläche kaum statt. Vergl. MÜLLER, Ztschr. Physik, **65**, 739 (1930).

[9]) Es ist sogar gelungen, ein chemisch reines, pulverförmiges Quecksilber herzustellen. KRAUSS und MÄHLMANN, Ztschr. anorgan. Chem., **184**, 298 (1929).

man die Drähte nicht länger als 15 Minuten trocknet und das Destillationsrohr zu einer Kapillare von der lichten Weite $< 0{,}1$ mm und einer Länge von 8 cm auszieht. Bei einem größeren inneren Durchmesser geschieht es oft, daß die Menge des entstandenen wässerigen Kondensats nicht ausreicht. Die Flüssigkeit hängt an den Wänden der Kapillare, vereinigt sich nicht und bildet auch kein zusammenhängendes Säulchen.

Bei richtiger Arbeit bedient man sich des Zentrifugierens, nur um die Kapillare mit Alkohol zu füllen, wozu selbstverständlich einige Umdrehungen vollständig genügen.

Ausmessen der Quecksilbertröpfchen.

Obwohl in der Regel das Vereinigen und Ausmessen der Quecksilbertröpfchen keine Schwierigkeiten bildet, kommen immerhin auch solche Fälle vor, wo es (übereinstimmend mit Stock und Lux) unmöglich ist, die Quecksilbertröpfchen vollständig zu vereinigen, sei es durch eine unerwartete zufällige Verunreinigung, sei es durch eine bei der heiklen Arbeit immerhin möglichen Unaufmerksamkeit verursacht. Die Wahrscheinlichkeit der Entstehung solcher Übelstände ist zweifellos größer, wenn nicht reine Quecksilberchloridlösungen vorliegen, sondern Quecksilberproben mit Verunreinigungen, deren Einwirkung auf den Gang der Analyse nicht bekannt ist.

Da der Enderfolg der Methode lediglich von der Ausmessung der gesamten Quecksilbermenge abhängt[10]), wurde eine andere Ausführungsform des Meßverfahrens ausgearbeitet, welches die Bestimmung ganz allgemein, unabhänig von der Menge der vorhandenen Quecksilbertröpfchen, ermöglicht und welches sich folgendermaßen gestaltet:

In dem Falle, wo mehr als 3 bis 4 Kügelchen vorliegen, ist es schon schwierig, das Auffinden und Ausmessen derselben auf einem gewöhnlichen Objektträger ohne Irrtum durchzuführen. Wird aber der Objektträger mit einem numerierten, geätzten Netz versehen (ähnlich wie es bei der Hansen'schen Methode zur Isolie-

[10]) Durch die Unmöglichkeit der Vereinigung des Quecksilbers in der letzten Phase des Verfahrens wird die ganze, manchmal sehr langwierige und mühevolle Arbeit vergeblich.

rung der Hefen üblich ist — JÖRGENSEN'sche Deckgläser), dann ist es leicht möglich, sämtliche Kügelchen auszusuchen, dieselben eventuell wiederzufinden und genau auszumessen, ohne Gefahr, daß einige Tröpfchen zweimal, andere überhaupt nicht gemessen würden, was sonst nicht zu vermeiden wäre. Es genügt vollkommen, wenn die Seite des Quadratfeldes 2 mm groß ist. Ein solches Netz kann man sich ohne weiteres selbst herstellen und auch das Einschreiben der Nummern in die Felder bietet keine Schwierigkeiten. Das Durchsuchen des Feldes bei einer 130fachen Vergrößerung ist rasch durchführbar. Das gefundene Tröpfchen wird dann nach dem Auswechseln des Okulars, bezw. des Objektivs bei 190facher, eventuell 360facher Vergrößerung gemessen.

Dieses Verfahren hat sich so bewährt, daß in den Fällen, wo die Vereinigung nicht sofort stattgefunden hat, auf das folgende wiederholte Zentrifugieren, Eintauchen in heißes Wasser, Klopfen usw. — was sich als langwierig und sehr oft auch als erfolglos[11]) gezeigt hat — verzichtet wurde.

Betrachtet man nun diese Art der Messung vom Standpunkte der Ausgleichsrechnung, so kommt man zu dem theoretisch interessanten Ergebnis, daß der mittlere Fehler des Resultats in dem Falle, wo die Gesamtmenge des Quecksilbers durch Messung von mehreren Kügelchen ermittelt wird (B), sogar kleiner ist, als wenn das Quecksilber in Form eines einzigen Tropfens vorliegt (A), was sich folgendermaßen beweisen läßt:

Nach dem GAUSS'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz[12]) gilt für den mittleren Fehler des Ergebnisses:

$$M = \pm \sqrt{\sum_{k=1}^{k=n} (m_k \frac{\partial f}{\partial l_k})^2}$$

wo:

l_k ..... die Größe des gemessenen Durchmessers

und

m_k ..... der mittlere Fehler dieser Messung ist.

---

[11]) Es ist ja auch vorgekommen, daß eines von den zu vereinigenden Quecksilberkügelchen bei dem wiederholten Klopfen und Zentrifugieren in zwei zerfallen ist.

[12]) Z. B. Handbuch der Physik, III, 513 (1928).

Die Funktion f hat in vorliegendem Falle folgende Bedeutung:

$$G = f(l_k) = \sum_{k=1}^{k=n} c\, l_k^3$$

wo:

$$c = \frac{s\,\pi}{6} \cdot 10^{-6}$$

(s ..... spez. Gew. des Quecksilbers) ist, wenn G in γ und l in μ ausgedrückt ist.

A. In dem Falle, wo das gesamte Quecksilber nur als einziges Kügelchen vorliegt, also $n = 1$ ist, sei

$$l_1 = L \text{ und } m_1 = m.$$

Dann ist

$$G = c\, L^3 \,.\, \frac{\partial G}{\partial L} = 3\, c\, L^2$$

und der mittlere Fehler der berechneten Quecksilbermenge:

$$M_A = \pm \sqrt{(3\, m\, c\, L^2)^2} = \pm 3\, m\, c\, L^2$$

B. Um den Fall, in welchem das Quecksilber in mehreren Kügelchen vorhanden ist, rechnerisch zu vereinfachen, nehmen wir an, daß die n-Kügelchen einen gleich großen Durchmesser haben:

$$l_1 = l_2 = l_3 = \ldots = l_n = l$$

und daß die mittleren Fehler der Einzelmessungen ebenfalls gleich sind, und zwar so groß wie in dem Falle A.

$$m_1 = m_2 = m_3 = \ldots = m_n = m.$$

Da nun

$$\frac{\partial G}{\partial l_k} = 3\, c\, l_k^2 \text{ ist,}$$

so ist

$$M_B = \pm \sqrt{\sum_{k=1}^{k=n} (3\, c\, l_k^2\, m_k)^2} = \pm \sqrt{n\,(3\, c\, l^2\, m)^2} = \pm 3\, m\, c\, l^2 \sqrt{n}$$

Das Verhältnis der beiden Fehler ist dann weiter:

$$\frac{M_B}{M_A} = \frac{l^2 \sqrt{n}}{L^2}$$

Da

$$G = c\,L^3 = n\,c\,l^3$$

und deshalb

$$l^3 = L^3 \cdot n^{-\frac{2}{3}} \text{ ist,}$$

so ist:

$$\frac{M_B}{M_A} = n^{-\frac{1}{6}}$$

Weil nun selbstverständlich

$$n > 1 \text{ ist,}$$

so ist auch immer

$$M_B < M_A.$$

Dieses vielleicht etwas überraschende Ergebnis wird verständlicher, wenn man bedenkt, daß der Fehler bei einer Messung der $^2/_3$ Potenz des Gewichtes des Tröpfchens proportional ist:

$$M = 5{,}77\,mG^{\frac{2}{3}} \cdot 10^{-2},$$

wie sich auch übersichtlich aus folgender Tabelle ergibt:

Größe des Kügelchens in γ	Ein Fehler von $\pm 1\,\mu$ im Durchmesser verursacht einen Fehler im Gewichte des Kügelchens in γ
0,1	0,012
1,0	0,058
10,0	0,27
100,0	1,24

Bei der Messung von mehreren Tröpfchen sind die Einzelfehler nicht nur kleiner, sondern die positiven und negativen Werte derselben gleichen sich auch teilweise aus.

Praktisch wird allerdings die Genauigkeit dieses Verfahrens durch Erhöhung der Anzahl der Fehlerquellen anderer (experimenteller) Art zweifellos etwas kleiner, genügt aber meistens vollständig. Es ist z. B. auf diese Art und Weise ohne weiteres gelungen, in einem extremen Falle, wo 15 Tröpfchen von den Durchmessern 7 bis 30 μ (Gewicht 0,003 bis 0,2 γ), und in einem anderen, wo sogar 66 Kügelchen von den Durchmessern 4 bis 90 μ (Gewicht 0,0004 bis 5 γ) vorhanden waren, die Bestimmung mit der üblichen Genauigkeit durchzuführen (relative Fehler unter 2%).

Zusammenfassung.

1. Es wurde ein Verfahren zur Abscheidung des Quecksilbers (Mengen von 14 bis 0,1 γ Hg) aus den Lösungen von größerem Volumen (5 ccm) beschrieben. Dieses Verfahren wurde theoretisch begründet. Die Abscheidung verläuft in 1½ Stunden praktisch quantitativ, so daß eine Bestimmung des Quecksilbers in einer vorliegenden Quecksilberchloridlösung nicht mehr als 2 Stunden in Anspruch nimmt.

2. Es wurden einige Erscheinungen bei dem Abdestillieren des Quecksilbers und bei der Vereinigung der Quecksilbertröpfchen beschrieben.

3. Es wurde eine neue Ausführungsform des Meßverfahrens beschrieben, welche es ermöglicht, die Bestimmung allgemein auch dann durchzuführen, wenn die nach dem Abdestillieren resultierenden Quecksilbertröpfchen nicht zu vereinigen sind.

4. Die beschriebenen Verfahren wurden auch praktisch bei der Bestimmung des Quecksilbers in der Luft angewendet und haben sich durchaus bewährt.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung kleiner Mengen von Thallium neben Blei und Wismut.

Von

F. Pavelka und **Hermine Morth.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Radiowerkes E. Schrack A. G., Wien.

(Eingelangt am 14. November 1931.)

Methoden zur Bestimmung kleiner Mengen von Thallium wurden erst in den letzten Jahren ausgebildet. J. Proszt[1]) titriert das durch die Umsetzung von Thalliion und Jodion ausgeschiedene Jod. Die Mengen schwanken von einem bis zu mehreren Milligrammen, doch ist der Titrationsfaktor von der vorhandenen Thalliummenge abhängig. Von C. Stich[2]) wird in einem toxikologischen Fall die Sulfidfällung zu einer kolorimetrischen Bestimmung

[1]) Ztschr. analyt. Chem., **73**, 401 (1928).

[2]) Pharm. Ztg., **74**, 27 (1928); C. B., **I**, 932 (1929).

ausgewertet. Endlich bestimmen L. Moser und W. Reif[3]) das Thallium gravimetrisch durch Fällung und Wägung als Thallochromat. Diese Methode gestattet jedoch die Bestimmung des Thalliums neben Blei oder Wismut ohne vorhergehende Trennung offenbar nicht.

Im nachfolgenden sei eine einfache und schnelle Methode beschrieben, die es gestattet, Thalliumbestimmungen mit einem Zwanzigstel bis einem Hundertstel der von Moser und Reif verwendeten Thalliummengen durchzuführen, wobei trotzdem auch die absoluten Fehler um durchschnittlich eine Zehnerpotenz kleiner gehalten werden konnten.

Thalloion reagiert in salpetersaurer Lösung mit Phosphormolybdänsäure unter Bildung von Thalliumphosphormolybdat. Bei Gegenwart überschüssiger Phosphormolybdänsäure verbleibt diese Verbindung als gelbes Hydrosol in Lösung, das weder zentrifugierbar noch filtrierbar ist. 40 γ in einem Kubikzentimeter geben nach einigen Minuten eine deutliche Trübung, die bei weiterem Verdünnen nicht verschwindet. Blei-, Wismut-, Mercuri-, Cadmiumion reagieren in salpetersaurer Lösung nicht mit Phosphormolybdänsäure, Mercuroion gibt in schwach salpetersaurer Lösung einen Niederschlag, der sich nach weiterem Salpetersäurezusatz auflöst. Kalium- und Ammoniumsalze, die bekanntlich mit Phosphormolybdänsäure unlösliche Verbindungen geben, dürfen nicht zugegen sein.

Das Thalliumsol löst sich in Salzsäure beim Erwärmen sowie in Alkali und Alkalikarbonat.

Durchführung der Bestimmung: Die Thalliumlösung, die im Kubikzentimeter 20 bis 100 γ Thallium (bei unseren Versuchen lag Thallonitrat vor) enthält, wird mit 2 bis 3 Tropfen Salpetersäure 1 : 1 und 2 bis 4 Tropfen 5%iger Phosphormolybdänsäurelösung (aus Phosphormolybdänsäure krist., Merck) versetzt. Man läßt nun 5 Minuten stehen und vergleicht nach dem Auffüllen auf ein bekanntes Volumen, z. B. 10 ccm, mit einer Trübung, die mittels einer gestellten Thallonitratlösung (bei unseren Versuchen hatte diese einen Gehalt von 50 mg im Liter), die in gleicher Weise erzeugt wurde. Wir verwendeten zum Vergleich das

[3]) Mikrochemie, Emich-Festschrift, S. 215.

Keilkolorimeter von AUTHENRIETH[4]). Im nachfolgenden führen wir die Resultate der durchgeführten Analysen an.

Tabelle 1.

Thallium vorhanden:	gef.:	Fehler:
1. 0,0192 mg	0,0199 mg	+ 0,0007 mg
2. 0,0207 mg	0,0219 mg	+ 0,0012 mg
3. 0,0230 mg	0,0234 mg	+ 0,0004 mg
4. 0,0268 mg	0,0268 mg	0,0000 mg
5. 0,0291 mg	0,0291 mg	0,0000 mg
6. 0,0345 mg	0,0341 mg	— 0,0004 mg
7. 0,0383 mg	0,0383 mg	0,0000 mg
8. 0,0422 mg	0,0420 mg	— 0,0002 mg
9. 0,0460 mg	0,0464 mg	+ 0,0004 mg
10. 0,0499 mg	0,0502 mg	+ 0,0003 mg

Wird die Bestimmung neben Blei oder Wismut vorgenommen, so muß im Verhältnis mehr Phosphormolybdänsäurelösung verwendet werden, um auch diese Metalle in die entsprechenden löslichen Verbindungen überzuführen. In Tabelle 2 und 3 folgen die erhaltenen Resultate.

Tabelle 2 (neben Blei).

Pb-Menge:	Tl-Menge vorh.:	Tl-Menge gef.:	Fehler:
1. 0,930 mg	0,0498 mg	0,0483 mg	— 0,0015 mg
2. 0,620 mg	0,0230 mg	0,0230 mg	0.0000 mg
3. 1,250 mg	0,0383 mg	0,0383 mg	0,0000 mg
4. 1,250 mg	0,0383 mg	0,0360 mg	— 0,0023 mg
5. 1,870 mg	0,0307 mg	0,0307 mg	0,0000 mg
6. 1,250 mg	0,0192 mg	0,0190 mg	— 0,0002 mg

Tabelle 3 (neben Wismut).

Bi-Menge:	Tl-Menge vorh.:	Tl-Menge gef.:	Fehler:
1. 0,430 mg	0,0268 mg	0,0276 mg	+ 0,0008 mg
2. 0,860 mg	0,0460 mg	0,0460 mg	0,0000 mg
3. 0,640 mg	0,0192 mg	0,0192 mg	0,0000 mg
4. 1,070 mg	0,0307 mg	0,0307 mg	0,0000 mg
5. 1,500 mg	0,0383 mg	0,0387 mg	+ 0,0004 mg

[4]) Inzwischen ist das Kolorimeter nach F. HAHN bekanntgeworden und wir sind überzeugt, daß bei Verwendung dieses Instruments die bestimmbare Menge wie der Fehler wird stark herabgesetzt werden können.

Aus den erhaltenen Resultaten geht hervor, daß nach der geschilderten Methode kleinste Mengen von Thallium mit genügender Genauigkeit in wenigen Minuten, auch neben der 50fachen Menge Blei und der 30fachen Menge Wismut bestimmt werden können.

Mikroprobe auf Aluminium.

Von

Friedrich L. Hahn.

Frankfurt a. M.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.

(Eingelangt am 11. Dezember 1931.)

1. 2. 5. 8-Tetraoxy-anthrachinon (Chinalizarin) ist ein äußerst empfindliches Reagens auf Magnesium[1]), Beryllium[2]) und Aluminium[3]). Die Reaktionsbedingungen sind für die drei Metalle verschieden: Magnesium bildet in natronalkalischer Lösung einen farbigen Niederschlag, während Beryllium und Aluminium darin gelöst bleiben: Beryllium wird aus dieser Lösung durch Ammoniumsalze gefällt. Aluminium aber wird in schwach saurer Lösung (ph = 5.4 bis 5,8) nachgewiesen, so daß die Probe auf Aluminium durch beträchtliche Mengen Magnesium nicht gestört wird.

Der Nachweis des Aluminiums mit Chinalizarin läßt sich in Form einer Tüpfelprobe ausführen, die empfindlicher ist als die bisher für dieses Metall bekannten[4]); der Vergleich der Empfindlichkeitsdaten dieser Probe mit jenen bei der Durchführung im Reagenzglas liefert einen neuen Beitrag für die Veränderlichkeit des Verhältnisses von Grenzkonzentration und Erfassungsgrenze bei den verschiedenen Durchführungsformen der gleichen Nachweisreaktion.

[1]) F. Hahn, H. Wolf und G. Jäger, B., **57**, 1394 (1924); Mikrochemie, Pregl-Festschrift, 127 (1929).

[2]) H. Fischer, Wissensch. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern, **5**, 99 (1926); Chem. Ztrlbl., **1927**, I, 495; Ztschr. analyt. Chem., **73**, 54 (1928).

[3]) J. M. Kolthoff, Chem. Weekbl., **24**, 447 (1927); Chem. Ztrlbl., **1927**, II, 2087.

[4]) Vgl. F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1931, S. 218 ff.

Tüpfelprobe. 10 mg Chinalizarin werden in 2 cm^3 Pyridin gelöst und mit 20 cm^3 Aceton verdünnt; mit dieser Lösung werden Filtrierpapierstreifen betupft[5]). Das getrocknete Papier hat etwa die gleiche Farbe wie ein helles Lackmuspapier bei ph = 7, also ein rötliches Lila, und schlägt wie Lackmus mit Säuren nach Rot, mit Alkalien nach Blau um. Aluminium aber hält die Zwischenfarbe fest, so daß der mit Aluminium getüpfelte Fleck beim Räuchern mit Ammoniak röter, beim Räuchern mit Essigsäure blauer erscheint als seine Umgebung.

Ausführung der Probe. Man tüpfelt einen Tropfen Lösung auf das Papier, hält es ganz kurz über die Flasche mit konz. Ammoniak und läßt es dann so lange über Eisessig, bis die Blaufärbung wieder verschwunden ist; dabei bildet sich ein deutliches „Pfauenauge" aus, dessen Farbenfolge in der Beschreibung der einzelnen Proben stets von außen nach innen angegeben ist, beginnend mit der Farbe außerhalb des Tüpfelfleckes (eingeklammert); bei der Blindprobe fehlt die innerste, zuletzt aufgeführte Farbe. Die Tropfen haben stets etwa 10 mm^3 Inhalt und wurden durch Aufsetzen der Tüpfelkapillare aufgebracht (Einstechen[6]).

Al allein. 0,5 $\gamma \cdot cm^{-3}$ ist noch deutlich erkennbar.
NH_3: (violett) — blau — rötlich.
Essigsäure: (braun) — graubraun — rotviolett.
Grenzkonzentration: $5 \cdot 10^{-7}$.
Erfassungsgrenze: $5 \cdot 10^{-3}\ \gamma$.
Al + Mg. 1 cm^3 enthielt

	Al	Mg	
a)	1 γ	2 mg . .	NH_3: (violett) — blau — rötlich. Essigsäure: (braun) — gelb — rötlich. Abweichung des innersten Fleckes eben noch erkennbar.
b)	2 γ	5 mg . .	ähnlich, aber deutlicher.
c)	5 γ	50 mg . .	überaus deutlich.

[5]) Für die Selbstbereitung von Tüpfelpapieren hat sich folgender kleiner Kunstgriff sehr bewährt: Man faltet geeignete Streifen ∧-förmig und bringt auf jede Seite einen Tropfen Lösung; die Streifen bleiben dann so steif, daß man sie auf den Tisch stellen und so trocknen lassen kann, während man völlig getränkte Streifen aufhängen muß. Zum Gebrauch werden sie am Kniff durchgeschnitten.

[6]) Vgl. Mikrochemie, **X**, 313, 319 (1931).

Nach längerem Liegen an der Luft ist die Farbfolge: (bräunlich) — blauviolett — rotviolett; die Abweichung der innersten Stelle ist unverkennbar.

Das Grenzverhältnis ändert sich also bemerkenswert mit der Konzentration; es ist

	Al : Mg	Erkennbarkeit
bei $1\,\gamma\,.\,cm^{-3}$ an Al	$5\,.\,10^{-4}$	eben noch
bei $2\,\gamma\,.\,cm^{-3}$ an Al	$4\,.\,10^{-4}$	gut
bei $5\,\gamma\,.\,cm^{-3}$ an Al	10^{-4}	sehr gut

Reagenzglasprobe. Nach der KOLTHOFF'schen Vorschrift reift der Farblack allmählich; unmittelbar nach dem Ansetzen kann man die Proben vergleichen, wenn man wie folgt verfährt.

Reagenzlösung. Eine Spatelspitze Chinalizarin wird in wenig Pyridin gelöst, mit zirka 1n-Pyridin verdünnt, nach einigen Minuten von dem ausgeflockten Farbstoff abfiltriert und dieser Lösung das gleiche Volumen 1n-Pyridin hinzugefügt.

Ausführung. 2 cm^3 der zu prüfenden Lösung werden mit 6 Tropfen Farbstoff versetzt; ist die Lösung sauer, so färbt sie sich rot; man fügt dann tropfenweise 1n-NaOH hinzu, bis sie nach Blauviolett umschlägt. Die Lösung wird bis eben zum Sieden erhitzt und bleibt dann 2 bis 3 Minuten stehen; darauf wird sie abgekühlt und tropfenweise mit Essigsäure bis zum Farbumschlag versetzt. Bei Abwesenheit von Aluminium wird sie gelb, bei steigenden Mengen Aluminium blaßrosa bis rotviolett; Verdoppelung der vorhandenen Aluminiummengen gibt stets außerordentlich deutliche Unterschiede, so daß Zwischenstufen noch sehr gut erkannt werden.

Al allein.
Grenzkonzentration: $1{,}5\,.\,10^{-8}$.
Erfassungsgrenze: $3\,.\,10^{-2}\,\gamma$.
Kolorimetrische Bestimmungen[7]):
Gegeben: 0,02 0,06 0,12 $0{,}23\,\gamma\,.\,cm^{-3}$.
Geschätzt: 0,03 0,06 0,11 $0{,}25\,\gamma\,.\,cm^{-3}$.
Al + Mg.

[7]) Ausführungsform vgl. Mikrochemie, Pregl-Festschrift, 127 (1929); Ztschr. angew. Chem., **43**, 993 (1930).

0,05 γ Al + 25 mg Mg . . . . . deutlich
0,02 γ Al + 25 mg Mg . . . . . deutlich
0,01 γ Al + 25 mg Mg . . . . . kaum erkennbar

Die Erfassungsgrenze bei Gegenwart von großen Mengen Magnesium liegt also sogar etwas niedriger als in magnesiumfreien Lösungen.

Grenzverhältnis: $4 \cdot 10^{-7}$.

Vergleicht man die Einzeldaten der „Empfindlichkeit" für Tüpfelprobe T und Rohrprobe R durch Bildung der Quotienten aus den entsprechenden Zahlen, so ergibt sich

Grenzkonzentration T : R = 33,
Erfassungsgrenze T : R = 0,17,
Grenzverhältnis[8]) Al : Mg T : R = 250.

Wie üblich ist also die Tüpfelprobe in der Erfassungsgrenze überlegen, in bezug auf Grenzkonzentration und Grenzverhältnis aber weit unterlegen. Die Erfassungsgrenze der Rohrprobe durch Anwendung von Kapillaren und Zentrifugieren herabzudrücken, ist hier im Gegensatz zum Magnesium nicht möglich, da in der sauren Lösung der Farbstoff auch bei Abwesenheit von Aluminium ausgeschleudert wird.

[8]) Der Vergleichung des Grenzverhältnisses haftet eine gewisse Willkür an, da es ja bei beiden Ausführungsformen von der Konzentration des Aluminiums abhängt.

Die stufenphotometrische Mikroanalyse des Trink- und Nutzwassers.

(2. und 3. Mitteilung.)

Von

Carl Urbach.

Aus dem Physiologischen Institut der Deutschen Universität in Prag.

(Eingelangt am 19. Dezember 1931.)

Quantitative Bestimmung der salpetrigen Säure.

Unter den bekannten kolorimetrischen Methoden zur quantitativen Bestimmung der salpetrigen Säure im Wasser schien die zuerst von E. Riegler[1, 2] empfohlene Probe mit dem Naphtholreagens am geeignetsten zur stufenphotometrischen[3] Bearbeitung zu sein. Diese kolorimetrische Bestimmung haben auch bereits Autenrieth und Funk[4] zur Benützung des Autenrieth-Koenigsberger'schen Kolorimeters ausgearbeitet. Die Probe ist außerordentlich empfindlich (0,01 mg N_2O_3 pro Liter) und die auf-

[1] E. Riegler, Ztschr. analyt. Chem., **35**, 677 (1896).

[2] Derselbe, Ztschr. analyt. Chem., **36**, 306, 377, (1897).

[3] Die Bezeichnung „Stufenphotometer" wurde in jüngster Zeit durch die Bezeichnung „Pulfrichphotometer" ersetzt, um den Namen des Schöpfers dauernd und enger mit dem Instrument zu verbinden. Diese Maßnahme ist auch deshalb zu begrüßen, weil der Name Stufenphotometer in vielen Fällen zu Mißverständnissen hinsichtlich der anzuwendenden Meßmethode Anlaß gibt. Der Name ist ja entstanden durch Abkürzung des Titels einer Veröffentlichung „Über ein den Empfindungsstufen des menschlichen Auges tunlichst angepaßtes Photometer". Die Bezeichnung „Stufe" bezieht sich jedoch ausschließlich auf die an der Meßtrommel des Instruments angebrachte Skala, deren Unterteilung den Empfindungsstufen des Auges angepaßt ist. Sie führt aber leicht, ganz besonders bei der Übersetzung in fremde Sprachen, zu der Auffassung, daß die Messung der Helligkeit, bezw. Absorption nur in Stufen möglich sei, ähnlich etwa wie bei dem photometrischen Vergleich der Rückstrahlung von Oberflächen mit der Ostwald'schen Grauleiter. Tatsächlich erlaubt jedoch die photometrische Schwächungsvorrichtung am Instrument (Meßblende) eine stetige Veränderung der Helligkeit im Gesichtsfeld.

[4] W. Autenrieth und A. Funk, Ztschr. analyt. Chem., **52**, 149 (1913).

tretende Rotfärbung eine längere Zeit unverändert haltbar. REMY[5] hält zwar in einer kritischen Besprechung der allgemeinen Farbreaktionen zur kolorimetrischen Bestimmung der Nitrite seine für die Praxis ausgearbeitete Methode nach GRIES[6] mit Sulfanilsäure und β-Naphthylamin für besonders empfindlich und wendet gegen die Methode nach RIEGLER ein, daß die Möglichkeit einer zweifachen Farbstoffbildung besteht.

$$C_{10}H_6(NH_2)\cdot HSO_3 + HNO_2 = C_{10}H_6\begin{<}{SO_2}{N_2}\end{>}O + 2H_2O.$$

$$C_{10}H_6\begin{<}{SO_2}{N_2}\end{>}O + C_{10}H_7OH = C_{10}H_6N_2\cdot HSO_3\cdot C_{10}H_6OH$$

Roccelin=p–Sulfosäure–α–Naphthylamin–azo–β–Naphthol

$$C_{10}H_7OH + HNO_2 = C_{10}H_6\begin{<}{N=O}{OH}\end{>} + H_2O.$$

$$C_{10}H_6\begin{<}{SO_2}{N_2}\end{>}O + C_{10}H_6\begin{<}{N=O}{OH}\end{>} = C_{10}H_6(HSO_3) - N_2 - C_{10}H_5\begin{<}{NO}{OH}\end{>}$$

p–Sulfosäure–α–Naphthylamin–azo–β–Nitrosonaphthol

Nun ist aber das Verfahren nach GRIES-REMY (Empfindlichkeit 0,001 mg N_2O_3 pro Liter) „in den meisten Fällen für die Praxis der Wasseruntersuchung schon zu empfindlich, da bereits durch die häufig in der Luft vorkommenden kleinsten Mengen von N_2O_3 die Reaktion zustande kommen kann[7]".

Der weitere, bereits oben erwähnte Einwand, daß bei der Reaktion nach RIEGLER die Möglichkeit einer zweifachen Farbstoffbildung besteht, wird in seiner praktischen Auswertung durch unsere Meßresultate entkräftet; das heißt selbst bei der theoretischen Möglichkeit der Bildung zweier Farbstoffe ist auf Grund unserer Messungen anzunehmen, daß ein Gleichgewicht besteht, welches photometrische Messungen ermöglicht.

---

[5] E. REMY, Chemisch-Metallurgische Ztschr. XVIII, 176 (1928).

[6] Derselbe und R. KUPFER, Ztschr. f. exp. med. XXXVIII, 102 (1923).

[7] F. GOTTSCHLICH, Handb. d. hygien. Untersuchungsmethoden I, 918 (1926).

Das Naphtholreagens wird folgendermaßen hergestellt:

2 g reines, 1,4 naphthinosaures Natrium ($1,4 - C_{10}H_6 [NH_2] SO_3Na$) und 1 g β-Naphthol werden mit 200 ccm Wasser kräftig geschüttelt, dann filtriert und das farblose Filtrat in dunklen Flaschen, in denen es längere Zeit unverändert haltbar ist, aufbewahrt.

Zwecks Aufstellung der typischen Farbkurve wurde eine Natriumnitritlösung mit sämtlichen Farbfiltern (S-Filtern) durchgemessen. Diese Natriumnitritlösung wurde folgendermaßen hergestellt:

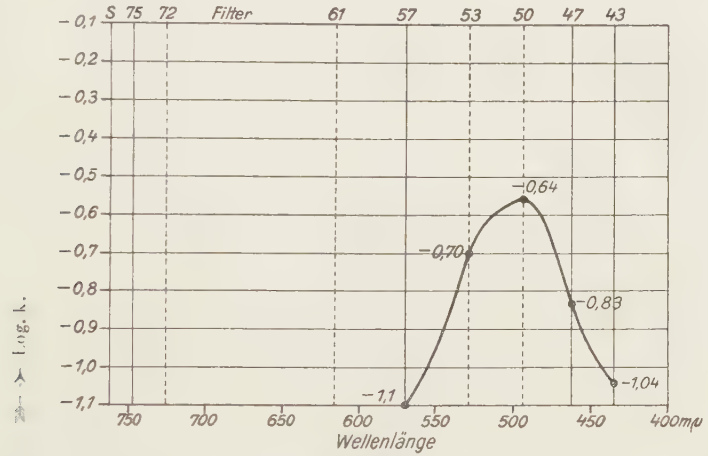


Abb. 1.

Typische Farbkurve einer nach AUTENRIETH gefärbten $NaNO_2$-Lösung, die pro 11 ccm 0,005 mg N_2O_3 enthält.

0,1837 g reinsten, trockenen Natriumnitrits* (MERCK, pro analysi) wurden in 1 Liter Wasser gelöst und 10 ccm dieser Lösung auf 1000 ccm aufgefüllt. 1 ccm dieser letzteren Lösung enthielt also 0,001 mg N_2O_3. 5 ccm dieser Lösung wurden mit 5 ccm destilliertem Wasser versetzt, 0,5 ccm Naphtholreagens sowie ein Tropfen konzentrierter Salzsäure hinzugefügt, umgeschüttelt und schließlich mit 0,5 ccm konzentrierten Ammoniaks (MERCK pro analysi ($D = 0{,}903$) versetzt. Die so erhaltene rote, vollkommen klare Flüssigkeit wurde bei einer Schichtdicke von 20 mm photo-

* Das benutzte Präparat enthielt 98,8% $NaNO_2$ (titrimetrisch bestimmt).

metriert. Der typischen Farbkurve (Umrechnung auf eine Schichtdicke von 10 mm zwecks Erhalt der Extinktionskoeffizienten), die in Abb. 1 wiedergegeben ist, kann ohne weiteres entnommen werden, daß das Filter S 50 am geeignetsten für eine stufenphotometrische Messung ist. Durchaus brauchbar erweist sich auch der Filter S 53, womit dann durch Verwendung zweier Filter und Vergleich der erhaltenen Meßresultate eine ausgezeichnete Kontrolle

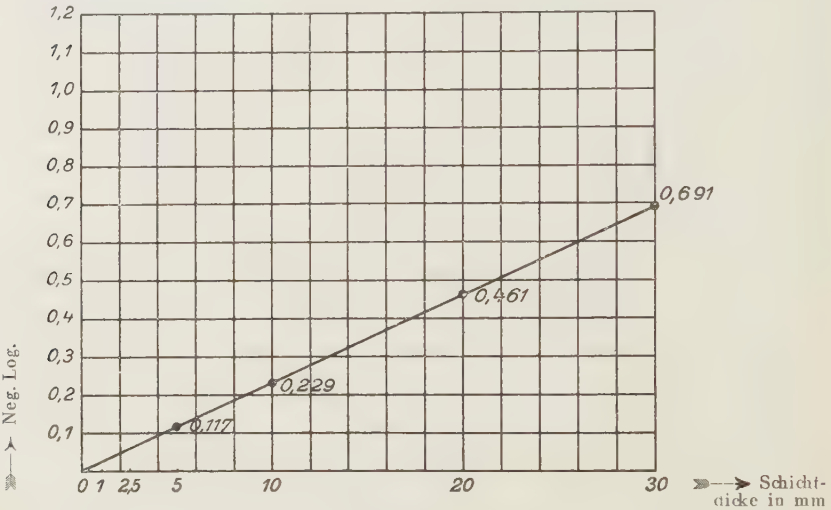


Abb. 2.

Eichkurve der Schichtdickenveränderung einer nach AUTENRIETH gefärbten $NaNO_2$-Lösung, die 0,005 mg N_2O_3 pro 11 ccm enthält.

Gemessen gegen Wasser. Filter S 50.

ermöglicht wird. Die Durchlässigkeitswerte der Filter sind in Tabelle I der ersten Mitteilung[8] zu finden.

Die stufenphotometrische Untersuchung zwecks genauer Bestimmung des zeitlichen Eintrittes des Farbenmaximums und seiner Konstanz ergab, daß im Dunkeln aufbewahrte Lösungen noch nach 48 Stunden optisch unverändert waren. Die Prüfung des LAMBERT-BEER'schen Gesetzes zeigte eine Gerade in einem Koordinatensystem, dessen Abszisse die Schichtdicke, bezw. N_2O_3-Gehalt und dessen Ordinate die negativen Logarithmen der Durchlässigkeit bildeten. (Abb. 2, 3 und 4.) Damit war die Errechnung

[8] C. URBACH, Mikrochemie X, 483 (1932).

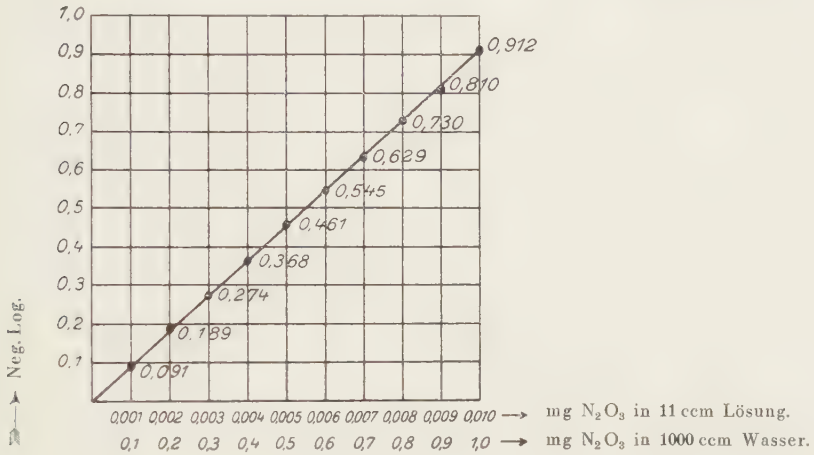


Abb. 3.

Eichkurve der negativen Logarithmen der Durchlässigkeit einer nach AUTENRIETH gefärbten $NaNO_2$-Lösung, die pro 11 ccm steigende Mengen (von 0 bis 0,010 mg) an N_2O_3 enthält.

Gemessen gegen Wasser. Filter S 50.

Schichtdicke 20 mm.

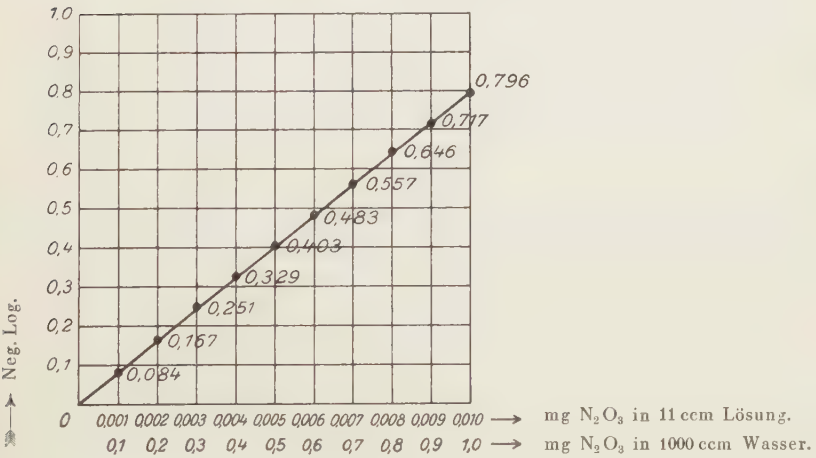


Abb. 4.

Eichkurve der negativen Logarithmen der Durchlässigkeit einer nach AUTENRIETH gefärbten $NaNO_2$-Lösung, die pro 11 ccm steigende Mengen (von 0 bis 0,010 mg) an N_2O_3 enthält.

Gemessen gegen Wasser. Filter S 53.

Schichtdicke 20 mm.

einer beliebigen Konzentration (c_2) aus dem gefundenen Extinktionskoeffizienten (k_2) möglich, wenn eine Konzentration c_1 und deren Extinktionskoeffizient k_1 einmal ermittelt war. Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung, die 0,005 mg N_2O_3 in 11 ccm[9] bezw. 0,5 mg in 1000 ccm Wasser enthielt, zehnmal hergestellt, gemessen und der Mittelwert dieser Ablesungen errechnet. Bei Verwendung des Filters S 50 und einer Schichtdicke von 20 mm ergab dies für D in Prozenten 34,6, während bei Verwendung des Filters S 53 der Wert für D in Prozenten 39,5 ermittelt wurde.

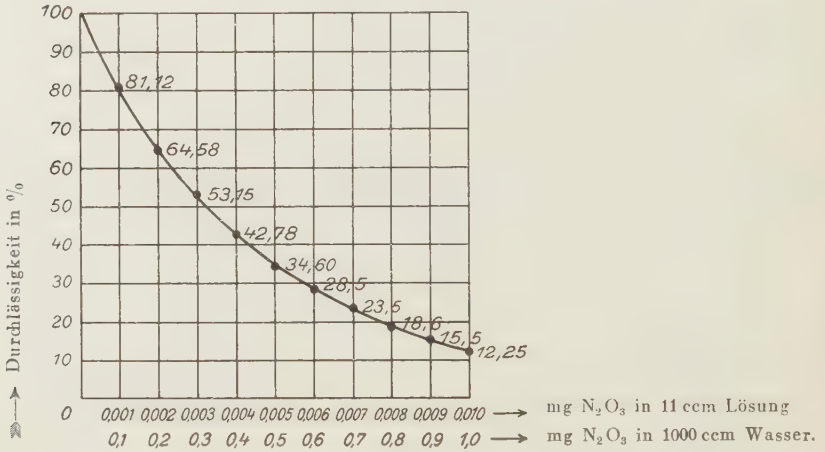


Abb. 5.

Eichkurve der direkten Ablesewerte der Durchlässigkeit einer nach AUTENRIETH gefärbten $NaNO_2$-Lösung, die pro 11 ccm steigende Menge (von 0 bis 0,010 mg) an N_2O_3 enthält.

Gemessen gegen Wasser. Filter S 50.

Schichtdicke 20 mm.

Um die Methode noch weitgehender zu vereinfachen, wurde an einer Reihe von Lösungen mit entsprechend abgestuftem N_2O_3-Gehalt (von 0 bis 0,01 mg N_2O_3 pro 11 ccm Lösung bezw. von 0 bis 1 mg N_2O_3 pro 1000 ccm Wasser) eine Reihe von Messungen durchgeführt und deren Mittelwert in ein Koordinatensystem eingetragen, dessen Abszisse den N_2O_3-Gehalt und dessen Ordinate

[9] Mit ein bis zwei Tropfen HCl.

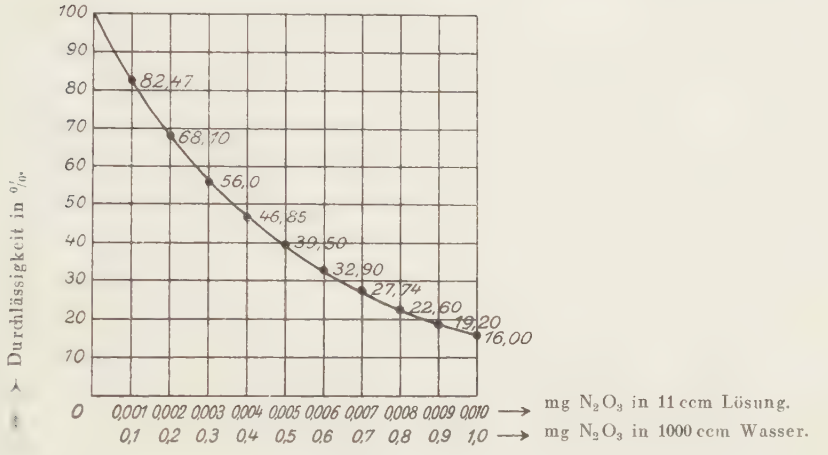


Abb. 6.

Eichkurve der direkten Ablesewerte der Durchlässigkeit einer nach AUTENRIETH gefärbten $NaNO_2$-Lösung, die pro 11 ccm steigende Menge (von 0 bis 0,010 mg) an N_2O_3 enthält.

Gemessen gegen Wasser. Filter S 53.

Schichtdicke 20 mm.

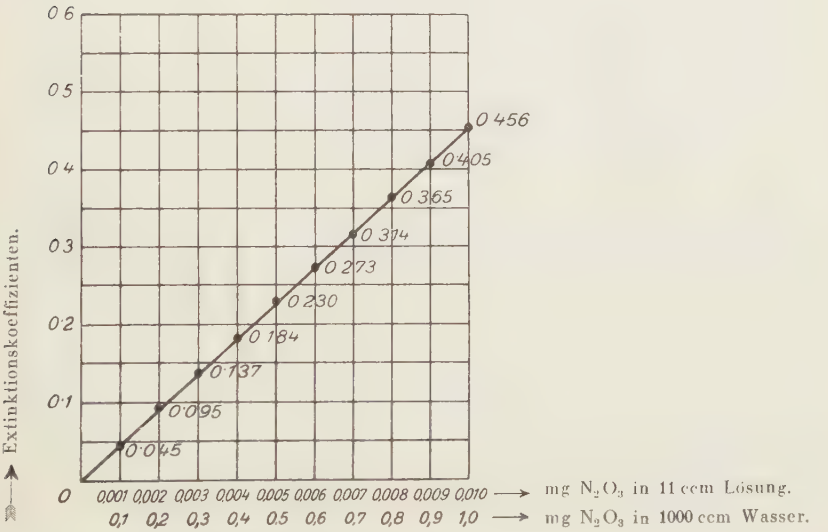


Abb. 7.

Eichkurve der Extinktionskoffizienten einer nach AUTENRIETH gefärbten $NaNO_2$-Lösung, die pro 11 ccm steigende Mengen (von 0 bis 0,010 mg) an N_2O_3 enthält.

Gemessen gegen Wasser. Filter S 50.

die zugehörigen Ablesungen (Durchlässigkeit D in Prozenten) bildeten. (Abb. 5 und 6.)

In Abb. 3 und 4 sind die Eichkurven in ein Diagramm eingetragen, dessen Abszisse die N_2O_3-Mengen und dessen Ordinate die negativen Logarithmen der Durchlässigkeit bilden. Abb. 7 und 8 zeigen dieselben Eichkurven, wobei aber auf der Ordinate die Extinktionskoeffizienten eingetragen sind.

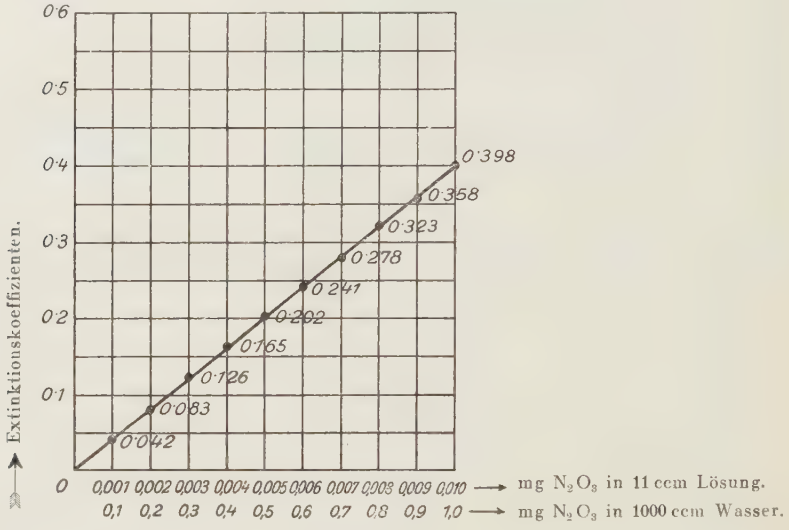


Abb. 8.

Eichkurve der Extinktionskoffizienten einer nach AUTENRIETH gefärbten $NaNO_2$-Lösung, die pro 11 ccm steigende Mengen (von 0 bis 0,010 mg) an N_2O_3 enthält.

Gemessen gegen Wasser. Filter S 53.

Im folgenden sind zwei Tabellen (I, II) wiedergegeben, die den mit der Untersuchung betrauten Personen auch eine Ablesung der Eichkurven ersparen. Der gesuchte Wert (N_2O_3-Konzentration pro 1000 cm Wasser) ist in der Rubrik A neben dem abgelesenen Trommelwert D zu finden.

Um die Fehlerbreite der Methode festzustellen, wurde eine Reihe von gestellten Natriumnitritlösungen stufenphotometrisch bestimmt. Dieser Tabelle (III) kann ohne weiteres entnommen werden, daß die Fehlerbreite $\pm$ 2% beträgt.

Tabelle I.

Filter S 50. Schichtdicke 20 mm. Gemessen gegen Wasser.
D = der abgelesene Trommelwert.
A = N_2O_3 in Milligramm pro 1000 ccm Wasser.

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
2,0	1,843	5,8	1,341	9,6	1,104	13,4	0,947	17,2	0,829
2,1	1,820	5,9	1,333	9,7	1,099	13,5	0,943	17,3	0,826
2,2	1,799	6,0	1,326	9,8	1,095	13,6	0,940	17,4	0,824
2,3	1,777	6,1	1,318	9,9	1,089	13,7	0,936	17,5	0,821
2,4	1,757	6,2	1,310	10,0	1,085	13,8	0,933	17,6	0,818
2,5	1,738	6,3	1,303	10,1	1,080	13,9	0,930	17,7	0,816
2,6	1,719	6,4	1,295	10,2	1,075	14,0	0,926	17,8	0,813
2,7	1,702	6,5	1,288	10,3	1,071	14,1	0,923	17,9	0,810
2,8	1,685	6,6	1,280	10,4	1,066	14,2	0,920	18,0	0,808
2,9	1,668	6,7	1,274	10,5	1,062	14,3	0,916	18,1	0,805
3,0	1,652	6,8	1,266	10,6	1,057	14,4	0,913	18,2	0,803
3,1	1,637	6,9	1,259	10,7	1,053	14,5	0,910	18,3	0,800
3,2	1,622	7,0	1,253	10,8	1,049	14,6	0,906	18,4	0,798
3,3	1,607	7,1	1,247	10,9	1,044	14,7	0,903	18,5	0,795
3,4	1,593	7,2	1,240	11,0	1,040	14,8	0,900	18,6	0,792
3,5	1,580	7,3	1,233	11,1	1,036	14,9	0,897	18,7	0,790
3,6	1,567	7,4	1,227	11,2	1,031	15,0	0,894	18,8	0,787
3,7	1,554	7,5	1,220	11,3	1,027	15,1	0,891	18,9	0,785
3,8	1,541	7,6	1,214	11,4	1,023	15,2	0,888	19,0	0,782
3,9	1,529	7,7	1,207	11,5	1,019	15,3	0,884	19,1	0,780
4,0	1,517	7,8	1,202	11,6	1,015	15,4	0,881	19,2	0,777
4,1	1,505	7,9	1,196	11,7	1,011	15,5	0,878	19,3	0,775
4,2	1,494	8,0	1,190	11,8	1,007	15,6	0,875	19,4	0,773
4,3	1,482	8,1	1,184	11,9	1,003	15,7	0,872	19,5	0,770
4,4	1,471	8,2	1,178	12,0	0,999	15,8	0,869	19,6	0,768
4,5	1,461	8,3	1,173	12,1	0,995	15,9	0,866	19,7	0,765
4,6	1,450	8,4	1,167	12,2	0,991	16,0	0,863	19,8	0,763
4,7	1,441	8,5	1,161	12,3	0,987	16,1	0,860	19,9	0,761
4,8	1,431	8,6	1,155	12,4	0,983	16,2	0,858	20,0	0,758
4,9	1,421	8,7	1,150	12,5	0,980	16,3	0,855	20,2	0,753
5,0	1,411	8,8	1,144	12,6	0,976	16,4	0,852	20,4	0,749
5,1	1,402	8,9	1,140	12,7	0,972	16,5	0,849	20,6	0,744
5,2	1,393	9,0	1,135	12,8	0,968	16,6	0,846	20,8	0,740
5,3	1,384	9,1	1,129	12,9	0,965	16,7	0,843	21,0	0,735
5,4	1,376	9,2	1,124	13,0	0,961	16,8	0,840	21,2	0,731
5,5	1,367	9,3	1,118	13,1	0,958	16,9	0,838	21,4	0,726
5,6	1,358	9,4	1,114	13,2	0,954	17,0	0,835	21,6	0,722
5,7	1,350	9,5	1,109	13,3	0,950	17,1	0,832	21,8	0,718

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
22,0	0,713	29,0	0,583	36,0	0,481	47,5	0,351	70,0	0,168
22,2	0,709	29,2	0,580	36,2	0,479	48,0	0,346	71,0	0,161
22,4	0,705	29,4	0,577	36,4	0,476	48,5	0,341	72,0	0,155
22,6	0,701	29,6	0,574	36,6	0,473	49,0	0,336	73,0	0,148
22,8	0,696	29,8	0,570	36,8	0,471	49,5	0,331	74,0	0,142
23,0	0,692	30,0	0,567	37,0	0,468	50,0	0,326	75,0	0,135
23,2	0,688	30,2	0,564	37,2	0,466	50,5	0,322	76,0	0,129
23,4	0,684	30,4	0,561	37,4	0,463	51,0	0,317	77,0	0,123
23,6	0,680	30,6	0,558	37,6	0,461	51,5	0,313	78,0	0,117
23,8	0,676	30,8	0,555	37,8	0,458	52,0	0,308	79,0	0,111
24,0	0,672	31,0	0,552	38,0	0,456	52,5	0,304	80,0	0,105
24,2	0,668	31,2	0,549	38,2	0,453	53,0	0,299	81,0	0,099
24,4	0,665	31,4	0,546	38,4	0,451	53,5	0,295	82,0	0,093
24,6	0,661	31,6	0,543	38,6	0,448	54,0	0,290	83,0	0,088
24,8	0,657	31,8	0,540	38,8	0,446	54,5	0,286	84,0	0,082
25,0	0,653	32,0	0,537	39,0	0,444	55,0	0,282	85,0	0,077
25,2	0,649	32,2	0,534	39,2	0,441	55,5	0,277	86,0	0,071
25,4	0,646	32,4	0,531	39,4	0,439	56,0	0,273	87,0	0,066
25,6	0,642	32,6	0,528	39,6	0,436	56,5	0,269	88,0	0,060
25,8	0,638	32,8	0,525	39,8	0,434	57,0	0,265	89,0	0,055
26,0	0,635	33,0	0,522	40,0	0,432	57,5	0,261	90,0	0,050
26,2	0,631	33,2	0,519	40,5	0,426	58,0	0,257	91,0	0,044
26,4	0,627	33,4	0,517	41,0	0,420	58,5	0,253	92,0	0,039
26,6	0,624	33,6	0,514	41,5	0,414	59,0	0,248	93,0	0,034
26,8	0,620	33,8	0,511	42,0	0,409	59,5	0,244	94,0	0,029
27,0	0,617	34,0	0,508	42,5	0,403	60,0	0,241	95,0	0,024
27,2	0,613	34,2	0,505	43,0	0,398	61,0	0,233	96,0	0,019
27,4	0,610	34,4	0,503	43,5	0,392	62,0	0,225	97,0	0,014
27,6	0,606	34,6	0,500	44,0	0,387	63,0	0,218	98,0	0,009
27,8	0,603	34,8	0,497	44,5	0,381	64,0	0,210	99,0	0,005
28,0	0,600	35,0	0,495	45,0	0,376	65,0	0,203	100,0	0
28,2	0,596	35,2	0,492	45,5	0,371	66,0	0,196		
28,4	0,593	35,4	0,489	46,0	0,366	67,0	0,189		
28,6	0,590	35,6	0,486	46,5	0,361	68,0	0,182		
28,8	0,586	35,8	0,484	47,0	0,356	69,0	0,175		

Tabelle II.

Filter S 53. Schichtdicke 20 mm. Gemessen gegen Wasser.
D = der abgelesene Trommelwert.
A = N_2O_3 in Milligramm pro 1000 ccm Wasser.

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
2,0	2,106	5,8	1,533	9,6	1,261	13,4	1,082	17,2	0,948
2,1	2,080	5,9	1,523	9,7	1,256	13,5	1,078	17,3	0,945
2,2	2,055	6,0	1,515	9,8	1,250	13,6	1,074	17,4	0,941
2,3	2,030	6,1	1,506	9,9	1,245	13,7	1,070	17,5	0,938
2,4	2,008	6,2	1,497	10,0	1,239	13,8	1,066	17,6	0,935
2,5	1,986	6,3	1,488	10,1	1,234	13,9	1,062	17,7	0,932
2,6	1,964	6,4	1,480	10,2	1,228	14,0	1,058	17,8	0,929
2,7	1,945	6,5	1,471	10,3	1,223	14,1	1,054	17,9	0,926
2,8	1,925	6,6	1,463	10,4	1,219	14,2	1,051	18,0	0,923
2,9	1,906	6,7	1,455	10,5	1,213	14,3	1,047	18,1	0,920
3,0	1,888	6,8	1,447	10,6	1,208	14,4	1,043	18,2	0,917
3,1	1,870	6,9	1,439	10,7	1,203	14,5	1,040	18,3	0,914
3,2	1,853	7,0	1,432	10,8	1,198	14,6	1,036	18,4	0,911
3,3	1,837	7,1	1,424	10,9	1,193	14,7	1,032	18,5	0,908
3,4	1,821	7,2	1,416	11,0	1,188	14,8	1,028	18,6	0,905
3,5	1,805	7,3	1,409	11,1	1,183	14,9	1,025	18,7	0,903
3,6	1,790	7,4	1,402	11,2	1,178	15,0	1,021	18,8	0,900
3,7	1,775	7,5	1,394	11,3	1,174	15,1	1,018	18,9	0,897
3,8	1,760	7,6	1,387	11,4	1,169	15,2	1,014	19,0	0,894
3,9	1,746	7,7	1,380	11,5	1,164	15,3	1,010	19,1	0,891
4,0	1,733	7,8	1,373	11,6	1,159	15,4	1,007	19,2	0,888
4,1	1,719	7,9	1,366	11,7	1,155	15,5	1,004	19,3	0,885
4,2	7,707	8,0	1,360	11,8	1,150	15,6	1,000	19,4	0,883
4,3	1,694	8,1	1,353	11,9	1,146	15,7	0,997	19,5	0,880
4,4	1,682	8,2	1,346	12,0	1,141	15,8	0,993	19,6	0,877
4,5	1,670	8,3	1,340	12,1	1,137	15,9	0,990	19,7	0,874
4,6	1,657	8,4	1,333	12,2	1,133	16,0	0,987	19,8	0,872
4,7	1,646	8,5	1,327	12,3	1,128	16,1	0,983	19,9	0,869
4,8	1,635	8,6	1,321	12,4	1,124	16,2	0,980	20,0	0,866
4,9	1,623	8,7	1,314	12,5	1,119	16,3	0,976	20,2	0,861
5,0	1,613	8,8	1,308	12,6	1,115	16,4	0,973	20,4	0,856
5,1	1,601	8,9	1,302	12,7	1,111	16,5	0,970	20,6	0,850
5,2	1,592	9,0	1,296	12,8	1,107	16,6	0,966	20,8	0,845
5,3	1,582	9,1	1,290	12,9	1,102	16,7	0,963	21,0	0,840
5,4	1,571	9,2	1,284	13,0	1,098	16,8	0,960	21,2	0,835
5,5	1,562	9,3	1,278	13,1	1,094	16,9	0,957	21,4	0,830
5,6	1,552	9,4	1,273	13,2	1,090	17,0	0,954	21,6	0,825
5,7	1,542	9,5	1,266	13,3	1,086	17,1	0,951	21,8	0,820

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
22,0	0,815	29,0	0,666	36,0	0,550	47,5	0,401	70,0	0,192
22,2	0,810	29,2	0,663	36,2	0,547	48,0	0,395	71,0	0,186
22,4	0,805	29,4	0,659	36,4	0,544	48,5	0,389	72,0	0,178
22,6	0,800	29,6	0,655	36,6	0,541	49,0	0,384	73,0	0,170
22,8	0,796	29,8	0,652	36,8	0,538	49,5	0,378	74,0	0,162
23,0	0,791	30,0	0,648	37,0	0,535	50,0	0,372	75,0	0,154
23,2	0,786	30,2	0,644	37,2	0,532	50,5	0,368	76,0	0,148
23,4	0,782	30,4	0,641	37,4	0,529	51,0	0,362	77,0	0,141
23,6	0,777	30,6	0,637	37,6	0,526	51,5	0,357	78,0	0,134
23,8	0,773	30,8	0,633	37,8	0,524	52,0	0,352	79,0	0,127
24,0	0,768	31,0	0,630	38,0	0,521	52,5	0,347	80,0	0,120
24,2	0,764	31,2	0,627	38,2	0,518	53,0	0,342	81,0	0,113
24,4	0,759	31,4	0,624	38,4	0,515	53,5	0,337	82,0	0,106
24,6	0,755	31,6	0,620	38,6	0,512	54,0	0,332	83,0	0,100
24,8	0,750	31,8	0,617	38,8	0,509	54,5	0,327	84,0	0,094
25,0	0,746	32,0	0,613	39,0	0,507	55,0	0,322	85,0	0,088
25,2	0,742	32,2	0,610	39,2	0,504	55,5	0,317	86,0	0,081
25,4	0,738	32,4	0,607	39,4	0,501	56,0	0,312	87,0	0,075
25,6	0,733	32,6	0,603	39,6	0,498	56,5	0,307	88,0	0,069
25,8	0,729	32,8	0,600	39,8	0,496	57,0	0,302	89,0	0,063
26,0	0,725	33,0	0,597	40,0	0,493	57,5	0,298	90,0	0,057
26,2	0,721	33,2	0,594	40,5	0,486	58,0	0,293	91,0	0,051
26,4	0,717	33,4	0,590	41,0	0,480	58,5	0,288	92,0	0,045
26,6	0,713	33,6	0,587	41,5	0,473	59,0	0,284	93,0	0,039
26,8	0,709	33,8	0,584	42,0	0,467	59,5	0,279	94,0	0,033
27,0	0,705	34,0	0,581	42,5	0,461	60,0	0,275	95,0	0,028
27,2	0,701	34,2	0,578	43,0	0,454	61,0	0,266	96,0	0,022
27,4	0,697	34,4	0,574	43,5	0,448	62,0	0,257	97,0	0,016
27,6	0,693	34,6	0,571	44,0	0,442	63,0	0,249	98,0	0,011
27,8	0,689	34,8	0,568	44,5	0,436	64,0	0,240	99,0	0,005
28,0	0,685	35,0	0,565	45,0	0,430	65,0	0,232	100,0	0
28,2	0,681	35,2	0,562	45,5	0,424	66,0	0,224		
28,4	0,678	35,4	0,559	46,0	0,418	67,0	0,216		
28,6	0,674	35,6	0,556	46,5	0,412	68,0	0,208		
28,8	0,670	35,8	0,553	47,0	0,406	69,0	0,200		

Tabelle III.

Nr.	Verwendet mg N_2O_3 pro Liter	Gefunden	
		Filter S 50	Filter S 53
1	0,8	0,793	0,800
2	0,4	0,406	0,412
3	0,2	0,197	0,195
4	0,7	0,693	0,691
5	0,3	0,298	0,309

Folgende Reagenzien sind also zur quantitativen Bestimmung der salpetrigen Säure im Wasser erforderlich:

1. Naphtholreagens (Herstellung wie oben).
2. Konzentrierte Salzsäure (pro analysi D = 1,19).
3. Ammoniak (pro analysi D = 0,903).

10 ccm des zu prüfenden Wassers werden mit 0,5 ccm Naphtholreagens sowie mit ein bis zwei Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt, umgeschüttelt, 0,5 ccm konzentrierten Ammoniaks hinzugefügt und nochmals geschüttelt. Die rotgefärbte, vollkommen klare Flüssigkeit wird bei einer Schichtdicke von 20 mm gegen optisch reines Wasser, unter Vorschaltung des Filters S 50, bezw. S 53, photometriert.

Ist die erhaltene Färbung zu intensiv (nitritreicheres Wasser), das heißt, sinkt die Durchlässigkeit unter D = 10%, so arbeitet man mit einer entsprechend kleineren Schichtdicke und rechnet das Resultat um, bezw. verwendet man zur Untersuchung anstatt 10 ccm nur 5 ccm des zu untersuchenden Wassers, verdünnt auf 10 ccm mit destilliertem H_2O, färbt nach Vorschrift, photometriert und verdoppelt den aus der Eichkurve entnommenen Wert.

Ist die erhaltene Färbung zu schwach, das heißt handelt es sich um nitritärmeres Wasser in der Probe und steigt damit der Durchlässigkeitswert über D = 70%, so mißt man mit einer entsprechend größeren Schichtdicke und dividiert den erhaltenen Wert durch die entsprechende Zahl.

Will man die salpetrige Säure als NO_2' ausdrücken, so multipliziert man den gefundenen N_2O_3-Wert mit dem Faktor 1,2105, der der Gleichung $2\,NO_2 : N_2O_3 = 92 : 76$ entspricht.

Zusammenfassung:

Es wird eine Methode der quantitativen Bestimmung der salpetrigen Säure im Wasser beschrieben, die den bisherigen kolorimetrischen Methoden durch rasche Durchführbarkeit, größeren Erfassungsbereich und den Wegfall einer Standardlösung überlegen ist.

QUANTITATIVE BESTIMMUNG DES AMMONIAKS.

Hier galt es vor allem die Fehlerquelle zu vermeiden, die darin bestand, daß das zur Verwendung kommende Reagens neben der charakteristischen Färbung auch eine Trübung, oft sogar eine Fällung hervorruft. Die nämlich fast regelmäßig vorhandenen Kalzium-, Magnesium- und Eisensalze geben mit einer alkalischen Quecksilberjodidjodkaliumlösung, also auch mit NESSLER'schem Reagens, Trübungen oder bei größeren Mengen Niederschläge. Die Salze können entweder nach FRANKLAND-ARMSTRONG mit Hilfe eines Natriumkarbonat-Ätznatron-Gemisches ausgefällt werden oder nach WINKLER durch Zusatz von Seignettesalz in Doppelsalze übergeführt werden, die mit NESSLER'schem Reagens nicht ausfallen. Bei einer dritten Methode, die besonders bei sehr verunreinigten und gefärbten Wässern empfohlen sei, der Methode nach MILLER wird der Ammoniak abdestilliert und im Destillate bestimmt. Alle drei Methoden sind weiter unten ausführlich beschrieben.

Eine quantitative kolorimetrische Bestimmung des Ammoniaks hat bereits WINKLER[1, 2, 3] sowie AUTENRIETH und FUNK[4] angegeben. AUTENRIETH benützte sein Kolorimeter, wodurch die Herstellung eines Ammoniakkeils und dessen Eichung vorausgesetzt ist. Ohne Umrechnung lassen sich mit diesem Keile nur Mengen bis 1 mg NH_3 pro Liter Wasser bestimmen.

Zur Aufstellung der typischen Farbkurven benützten wir eine Lösung, die folgendermaßen hergestellt wurde: 0,3147 g reines, bei 100° getrocknetes Ammoniumchlorid werden in einem Liter destillierten[5] Wasser aufgelöst. 50 ccm dieser Lösung wurden auf

[1] L. W. WINKLER, C., **23**, 454 (1899).
[2] L. W. WINKLER, C., **23**, 541 (1899).
[3] L. W. WINKLER, C., **25**, 586 (1901).
[4] W. AUTENRIETH und A. FUNK, Ztschr. analyt. Chem., **52**, 142 (1913).

500 ccm H_2O[5] aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden 10 ccm (1 ccm dieser Lösung enthielt somit 0,01 mg NH_3) mit destilliertem Wasser[5] auf 100 ccm aufgefüllt, mit 1 ccm NESSLER'schem Reagens[6] versetzt, umgeschüttelt und nach fünf Minuten unter abwechselnder Vorschaltung sämtlicher Filter bei einer Schichtdicke von 30 mm photometriert. Gemessen wurde gegen eine Vergleichslösung, die 100 ccm destillierten Wassers[5] und 1 ccm NESSLER'schen Reagens[6] enthielt, um so dessen Eigenfarbe mit Sicherheit auszuschalten.

Die typische Farbkurve ergab folgendes in Abb. 1 wiedergegebenes Bild, dem zu entnehmen ist, daß mit Filter S 43 gemessen werden soll. Durchlässigkeitswerte siehe [7]. Bezüglich der Haltbarkeit der gefärbten Lösung ist hervorzuheben, daß die vor Licht- und Luftzutritt geschützte Lösung noch nach 24 Stunden unverändert bleibt, während in der Küvette bereits nach 20 Minuten eine photometrisch meßbare Vertiefung der Farbe nachweisbar ist (siehe Tabelle I).

Es wurden daher alle weiteren Messungen innerhalb 20 Minuten durchgeführt. Mußte nochmals gemessen werden, so entnahm man die gefärbte Flüssigkeit sowie die Vergleichslösung wieder den licht- und luftgeschützten Proben.

Bei Versuchen, die die Prüfung des LAMBERT'schen Gesetzes

[5] Es wurde streng darauf geachtet, daß das zur Verwendung gelangende Wasser tatsächlich ammoniakfrei war, wobei hervorzuheben sei, daß das in großen Laboratorien destillierte Wasser gewöhnlich Spuren von Ammoniak enthält und daher mit dem NESSLER'schen Reagens eine Färbung gibt. Es mußte infolgedessen nach der von TREADWELL* gegebenen Vorschrift nochmals destilliert werden.

[6] Das NESSLER'sche Reagens stellten wir folgendermaßen her: 10 g HgJ_2 wurden in einem Porzellanmörser mit einem Teil von 100 ccm H_2O[5] verrieben, in eine dunkle Flasche gespült und 5 g KJ hinzugefügt. Im Rest des Wassers (jener 100 ccm) werden 20 g NaOH (chemisch rein, pro analysi) gelöst und nach völligem Erkalten mit dem anderen Inhalte der Flasche vermischt. Die entstehende Lösung zeigt eine gewisse Trübung, die sich im Laufe eines Tages absetzt, worauf dekantiert oder durch ein Asbestfilter (!) filtriert wird. Die so erhaltene klare Lösung ist, vor Licht und Luft geschützt, lange Zeit (bis drei Wochen) haltbar. Ein nach längerer Zeit sich eventuell neuerlich absetzender Niederschlag wird ebenso entfernt, ohne daß die Brauchbarkeit des Reagens leidet.

[7] C. URBACH, Mikrochemie X, 483 (1932).

* F. P. TREADWELL, I, 73 (1930).

Tabelle I.

Zeitveränderung einer gefärbten NH_4Cl-Lösung, die in 101 ccm Lösung 0,1 mg NH_3 enthält. Gemessen gegen Vergleichslösung. Filter S 43. Schichtdicke 30 mm.

Zeit in Minuten nach dem Einfüllen in die Küvette	Durchlässigkeit in %	Negativer Logarithmus
0	39,6	0,403
2′	39,6	0,403
7′	39,6	0,403
10′	39,6	0,403
18′	39,6	0,403
22′	39,2	0,407
32′	38,9	0,410
42′	38,6	0,413
72′	37,7	0,424
102′	37,2	0,429
132′	36,6	0,436
162′	35,9	0,445
222′	35,0	0,456

zum Zwecke hatten, wurde mit einer entsprechend konzentrierten Ammoniumchloridlösung (0,2 mg pro 101 ccm Lösung) photometriert, um im günstigsten Meßbereich zu arbeiten.

Wie aus Abb. 2 zu ersehen ist, ergibt die Verbindung der in ein Koordinatensystem eingetragenen Werte, dessen Abszisse die Schichtdicke in Millimetern und dessen Ordinate die negativen Logarithmen der Durchlässigkeit bilden, eine Gerade. Um die Eichkurven aufzustellen, haben wir eine Reihe abgestufter Ammoniumchloridlösungen verwendet, die pro 101 ccm Lösung steigende Mengen (0,0 bis 0,2 mg) NH_3 enthielten, vorschriftsmäßig gefärbt und bei einer Schichtdicke von 30 mm unter Vorschaltung des Filters S 43 gegen die oben angegebene Vergleichslösung gemessen. Die direkten Ablesewerte sind in Abb. 3, die negativen Logarithmen der Durchlässigkeit in Abb. 4 und die Extinktions-

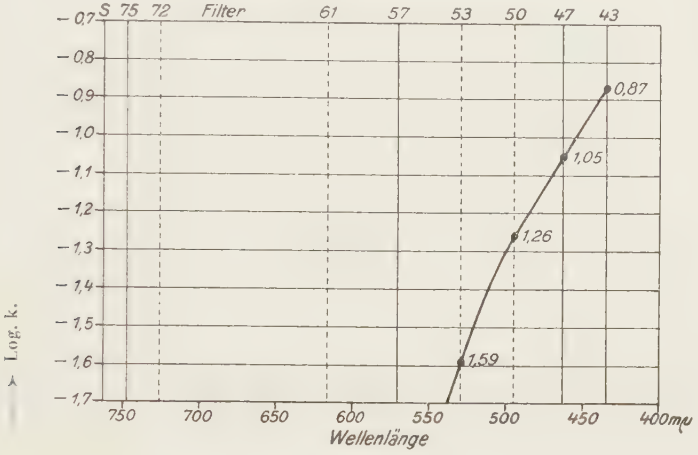


Abb. 1.

Typische Farbkurve einer mit NESSLER'schem Reagens gefärbten NH_4Cl-Lösung, die in 101 ccm 0,1 mg NH_3 enthält. Gemessen gegen Vergleichslösung.

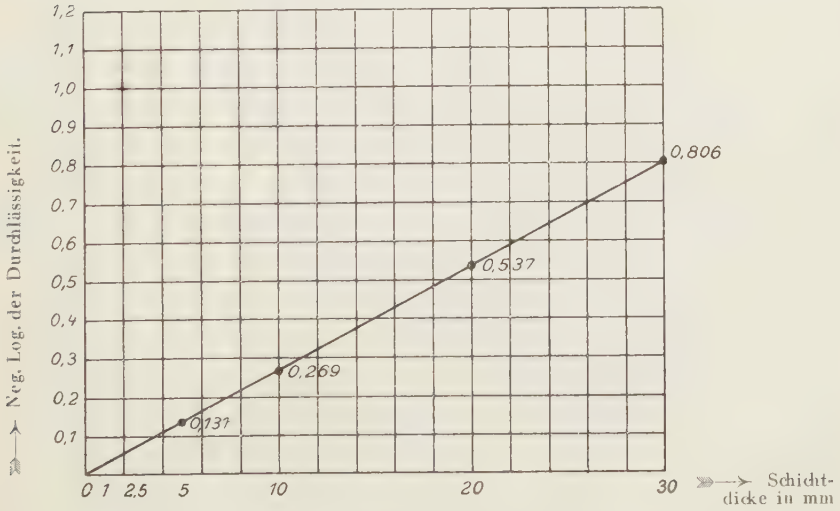


Abb. 2.

Schichtdickenveränderung einer mit NESSLER'schem Reagens gefärbten NH_4Cl-Lösung, die in 101 ccm 0,2 mg NH_3 enthält.

Gemessen gegen Vergleichslösung. Filter S 43.

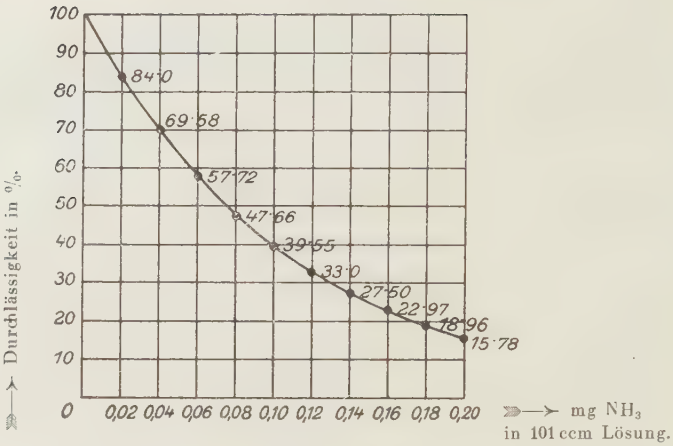


Abb. 3.

Eichkurve der direkten Ablesewerte der Durchlässigkeit einer mit NESSLER'schem Reagens gefärbten NH_4 Cl-Lösung, die pro 10 ccm steigende Mengen (von 0 bis 0,2 mg) an NH_3 enthält.

Gemessen gegen Vergleichslösung. Filter S 43.

Schichtdicke 30 mm.

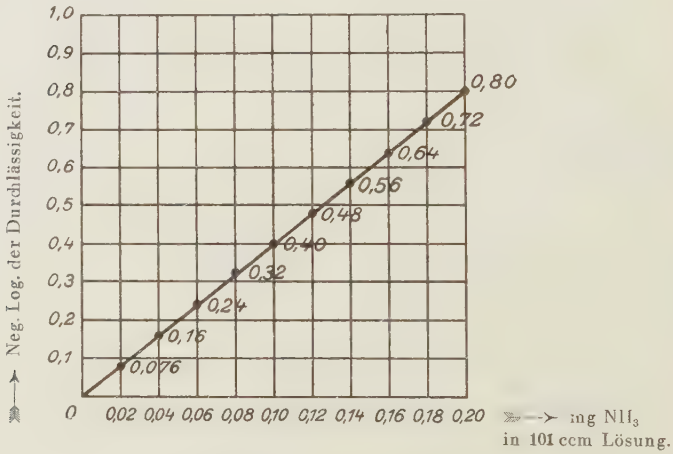


Abb. 4.

Eichkurve der negativen Logarithmen der Durchlässigkeit einer mit NESSLER'schem Reagens gefärbten NH_4 Cl-Lösung, die pro 10 ccm steigende Mengen (von 0 bis 0,2 mg) an NH_3 enthält.

Gemessen gegen Vergleichslösung. Filter S 43.

Schichtdicke 30 mm.

koeffizienten in Abb. 5 zu finden. Wie aus der Abb. 4 und 5 zu ersehen ist, gilt das BEER'sche Gesetz für vorliegende Versuchsbedingungen. Damit ist die Errechnung einer beliebigen Konzentration (c_2) nach der Formel

$$c_2 = c_1 \cdot \frac{k_2}{k_1}$$

möglich, wenn neben k_2 noch k_1 und c_1 bekannt sind. Es wurde deshalb eine Reihe von Lösungen, die pro 101 ccm 0,1 mg Ammoniak

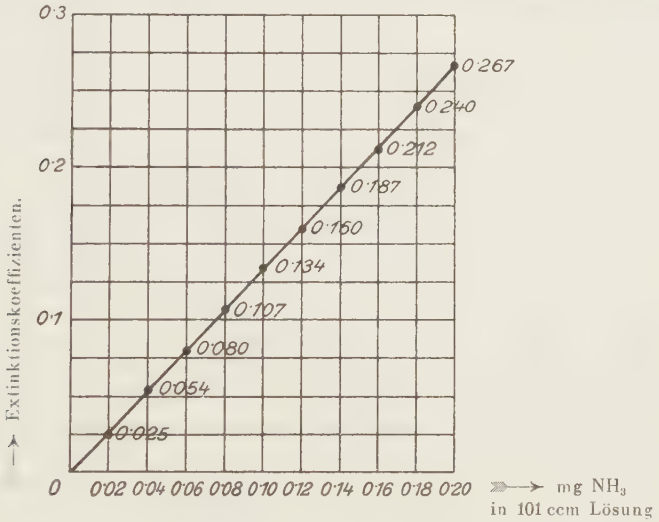


Abb. 5.

Eichkurve der Extinktionskoeffizienten einer mit NESSLER'schem Reagens gefärbten NH_4Cl-Lösung, die pro 101 ccm steigende Mengen (von 0 bis 0,2 mg) an NH_3 enthält.
Gemessen gegen Vergleichslösung. Filter S 43.

enthielten, vorschriftsmäßig behandel und photometriert. Der errechnete Mittelwert ergab bei 30 mm Schichtdicke und Filter S 43 für D in Prozenten 39,55, was einem Extinktionskoeffizienten[8] von $k_1 = 0{,}1343$ entsprach.

Um die Ablesung aus Eichkurven zu ersparen, sind in der Rubrik A der Tabelle II jene Milligramm NH_3 pro 101 ccm Lösung (bezw. pro 100 ccm des vorbehandelten Wassers) zu finden, die dem abgelesenen Trommelwert (Rubrik D) entsprechen.

[8] Extinktionskoeffizient ist der negative Logarithmus der Durchlässigkeit bei einer Schichtdicke von 10 mm.

Tabelle II.

Filter S 43. Schichtdicke 30 mm. Gemessen gegen Vergleichslösung.
D = der abgelesene Trommelwert.
A = NH_3 in Milligramm pro 101 ccm Lösung.

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
2,0	0,4218	5,8	0,3070	9,6	0,2527	13,4	0,2167	17,2	0,1898
2,1	0,4165	5,9	0,3051	9,7	0,2515	13,5	0,2159	17,3	0,1892
2,2	0,4115	6,0	0,3033	9,8	0,2504	13,6	0,2151	17,4	0,1885
2,3	0,4067	6,1	0,3016	9,9	9,2493	13,7	0,2143	17,5	0,1879
2,4	0,4021	6,2	0,2998	10,0	0,2483	13,8	0,2135	17,6	0,1873
2,5	0,3977	6,3	0,2981	10,1	0,2472	13,9	0,2128	17,7	0,1867
2,6	0,3935	6,4	0,2964	10,2	0,2461	14,0	0,2120	17,8	0,1861
2,7	0,3894	6,5	0,2947	10,3	0,2451	14,1	0,2112	17,9	0,1855
2,8	0,3855	6,6	0,2931	10,4	0,2440	14,2	0,2105	18,0	0,1849
2,9	0,3817	6,7	0,2914	10,5	0,2430	14,3	0,2097	18,1	0,1843
3,0	0,3781	6,8	0,2898	10,6	0,2420	14,4	0,2089	18,2	0,1837
3,1	0,3745	6,9	0,2883	10,7	0,2410	14,5	0,2082	18,3	0,1831
3,2	0,3711	7,0	0,2867	10,8	0,2400	14,6	0,2074	18,4	0,1825
3,3	0,3678	7,1	0,2852	10,9	0,2390	14,7	0,2067	18,5	0,1819
3,4	0,3646	7,2	0,2837	11,0	0,2380	14,8	0,2060	18,6	0,1813
3,5	0,3614	7,3	0,2822	11,1	0,2370	14,9	0,2052	18,7	0,1808
3,6	0,3584	7,4	0,2807	11,2	0,2360	15,0	0,2045	18,8	0,1802
3,7	0,3554	7,5	0,2793	11,3	0,2351	15,1	0,2038	18,9	0,1796
3,8	0,3526	7,6	0,2778	11,4	0,2341	15,2	0,2031	19,0	0,1791
3,9	0,3498	7,7	0,2764	11,5	0,2332	15,3	0,2024	19,1	0,1785
4,0	0,3471	7,8	0,2750	11,6	0,2323	15,4	0,2017	19,2	0,1779
4,1	0,3443	7,9	0,2737	11,7	0,2313	15,5	0,2010	19,3	0,1774
4,2	0,3418	8,0	0,2723	11,8	0,2304	15,6	0,2003	19,4	0,1768
4,3	0,3391	8,1	0,2710	11,9	0,2295	15,7	0,1996	19,5	0,1762
4,4	0,3366	8,2	0,2696	12,0	0,2286	15,8	0,1989	19,6	0,1756
4,5	0,3343	8,3	0,2683	12,1	0,2277	15,9	0,1982	19,7	0,1751
4,6	0,3320	8,4	0,2670	12,2	0,2268	16,0	0,1976	19,8	0,1746
4,7	0,3297	8,5	0,2658	12,3	0,2259	16,1	0,1969	19,9	0,1741
4,8	0,3274	8,6	0,2645	12,4	0,2250	16,2	0,1962	20,0	0,1735
4,9	0,3252	8,7	0,2633	12,5	0,2242	16,3	0,1956	20,2	0,1724
5,0	0,3230	8,8	0,2620	12,6	0,2234	16,4	0,1949	20,4	0,1714
5,1	0,3209	8,9	0,2609	12,7	0,2225	16,5	0,1942	20,6	0,1703
5,2	0,3188	9,0	0,2596	12,8	0,2216	16,6	0,1936	20,8	0,1692
5,3	0,3167	9,1	0,2584	12,9	0,2208	16,7	0,1930	21,0	0,1682
5,4	0,3147	9,2	0,2572	13,0	0,2199	16,8	0,1923	21,2	0,1672
5,5	0,3127	9,3	0,2561	13,1	0,2191	16,9	0,1917	21,4	0,1662
5,6	0,3108	9,4	0,2549	13,2	0,2183	17,0	0,1911	21,6	0,1653
5,7	0,3089	9,5	0,2538	13,3	0,2175	17,1	0,1904	21,8	0,1642

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
22,0	0,1632	29,0	0,1335	36,0	0,1102	47,5	0,0803	70,0	0,0385
22,2	0,1622	29,2	0,1327	36,2	0,1096	48,0	0,0791	71,0	0,0369
22,4	0,1613	29,4	0,1320	36,4	0,1090	48,5	0,0780	72,0	0,0353
22,6	0,1603	29,6	0,1312	36,6	0,1084	49,0	0,0769	73,0	0,0339
22,8	0,1593	29,8	0,1305	36,8	0,1078	49,5	0,0758	74,0	0,0325
23,0	0,1585	30,0	0,1298	37,0	0,1072	50,0	0,0747	75,0	0,0310
23,2	0,1576	30,2	0,1291	37,2	0,1066	50,5	0,0737	76,0	0,0296
23,4	0,1567	30,4	0,1284	37,4	0,1060	51,0	0,0726	77,0	0,0282
23,6	0,1557	30,6	0,1277	37,6	0,1054	51,5	0,0715	78,0	0,0268
23,8	0,1548	30,8	0,1270	37,8	0,1049	52,0	0,0705	79,0	0,0254
24,0	0,1539	31,0	0,1263	38,0	0,1043	52,5	0,0696	80,0	0,0241
24,2	0,1530	31,2	0,1256	38,2	0,1037	53,0	0,0685	81,0	0,0227
24,4	0,1521	31,4	0,1249	38,4	0,1032	53,5	0,0674	82,0	0,0214
24,6	0,1512	31,6	0,1242	38,6	0,1026	54,0	0,0664	83,0	0,0201
24,8	0,1503	31,8	0,1235	38,8	0,1020	54,5	0,0654	84,0	0,0188
25,0	0,1494	32,0	0,1228	39,0	0,1015	55,0	0,0645	85,0	0,0175
25,2	0,1486	32,2	0,1222	39,2	0,1009	55,5	0,0635	86,0	0,0161
25,4	0,1478	32,4	0,1215	39,4	0,1004	56,0	0,0625	87,0	0,0150
25,6	0,1469	32,6	0,1208	39,6	0,0999	56,5	0,0616	88,0	0,0138
25,8	0,1461	32,8	0,1202	39,8	0,0993	57,0	0,0606	89,0	0,0125
26,0	0,1452	33,0	0,1196	40,0	0,0988	57,5	0,0597	90,0	0,0113
26,2	0,1444	33,2	0,1189	40,5	0,0975	58,0	0,0587	91,0	0,0102
26,4	0,1435	33,4	0,1183	41,0	0,0961	58,5	0,0578	92,0	0,0090
26,6	0,1427	33,6	0,1176	41,5	0,0948	59,0	0,0569	93,0	0,0078
26,8	0,1419	33,8	0,1170	42,0	0,0935	59,5	0,0560	94,0	0,0067
27,0	0,1411	34,0	0,1163	42,5	0,0922	60,0	0,0551	95,0	0,0055
27,2	0,1404	34,2	0,1157	43,0	0,0910	61,0	0,0533	96,0	0,0044
27,4	0,1396	34,4	0,1150	43,5	0,0897	62,0	0,0515	97,0	0,0033
27,6	0,1388	34,6	0,1144	44,0	0,0885	63,0	0,0498	98,0	0,0022
27,8	0,1380	34,8	0,1138	44,5	0,0873	64,0	0,0481	99,0	0,0011
28,0	0,1372	35,0	0,1131	45,0	0,0861	65,0	0,0465	100,0	0
28,2	0,1364	35,2	0,1125	45,5	0,0849	66,0	0,0448		
28,4	0,1357	35,4	0,1119	46,0	0,0837	67,0	0,0432		
28,6	0,1350	35,6	0,1113	46,5	0,0826	68,0	0,0416		
28,8	0'1343	35,8	0,1108	47,0	0,0814	69,0	0,0400		

Man geht also bei der quantitativen Bestimmung des Ammoniaks im Wasser folgendermaßen vor: Der Arbeitsgang gliedert sich in zwei Teile, und zwar 1. in die aus schon oben erwähnten Gründen beschriebene Vorbehandlung der Probe und 2. die eigentliche Ammoniakbestimmung. Für beide Arbeitsgänge ist unbe-

dingt zu beachten, daß die zur Verwendung gelangenden Reagenzien absolut frei von Ammoniak sind und daß alle benützten Glasgefäße vor Gebrauch mit ammoniakfreiem, destilliertem Wasser[5] abgespült werden.

Die Vorbehandlung der Probe kann entweder nach Frankland-Armstrong, nach Winkler oder nach Miller erfolgen.

Frankland-Armstrong vermischen in einem verschließbaren Zylinder 300 ccm des zu untersuchenden Wassers mit 2 ccm Natriumkarbonatlösung (2,7 g $Na_2CO_3 . 10\,H_2O + 5$ ccm H_2O) und 1 ccm NaOH (1 g aus Metall dargestelltes NaOH + 2 ccm Wasser), schütteln und lassen mindestens 3 Stunden oder besser bis zum anderen Tage stehen, damit der Niederschlag kristallinisch zu Boden fällt. 100 ccm des nun völlig klaren, alkalisch reagierenden Wassers werden mit 1 ccm Nessler'schen Reagens versetzt, geschüttelt und die eigentliche Ammoniakbestimmung durchgeführt. Wenn das gefällte Kalzium-Magnesium-Karbonat flockig bestehen bleibt, filtriert man durch ein Filterpapier, das vorher durch Auswaschen mit warmem Wasser, unter Zusatz einiger Tropfen reiner Natriumkarbonat-Natriumhydroxydlösung von vorhandenen Ammoniumsalzen befreit wurde. Diese Methode ist besonders bei der Untersuchung sehr harten Wassers zu empfehlen.

Nach Winkler versetzt man vor der eigentlichen Ammoniakbestimmung 98 ccm des zu prüfenden Wassers mit 2 ccm Seignettesalzreagens[9]. Bei sehr hartem Wasser ist die überaus bequeme Methode nach Winkler nicht zu empfehlen, weil es dann zur Ausfällung der Magnesium- und Kalziumsalze kommt. In diesem Falle ist, wie schon oben gesagt, die Methode nach Frankland-Armstrong die Methode der Wahl.

Wenn aber sehr stark gefärbtes oder getrübtes Wasser untersucht werden soll, führt weder die Methode nach Frankland-Armstrong noch die nach Winkler zum Ziele, und man wird

[9] Zwecks Herstellung des Reagens werden 50 g kristallisierten Seignettesalzes pro analysi (Kahlbaum) in 100 ccm warmen Wassers gelöst und, um das Schimmeln zu verhüten, mit 5 ccm Nessler'schem Reagens versetzt. Nach zwei bis drei Tagen ist diese Flüssigkeit farblos und damit brauchbar. Sollte sich doch noch eine Färbung zeigen, so muß erst durch ein in einen Glastrichter eingedrücktes Wattebäuschchen filtriert werden, wobei man die zuerst abtropfende Flüssigkeit verwirft.

nach der Vorschrift von MILLER (Abdestillation des Ammoniaks) vorgehen[10].

Die eigentliche Ammoniakbestimmung wird nun folgendermaßen durchgeführt:

Die nach einer der oben beschriebenen Methoden vorbehandelte und mit NESSLER'schem Reagens (1 ccm) versetzte Probe wird in eine 30-mm-Küvette gebracht und unter Vorschaltung des Filters S 43 gegen dieselbe Menge der auf Seite 51, Zeile 6 von oben, beschriebenen Vergleichslösung frühestens 5 Minuten nach der Färbung photometriert, wobei streng darauf zu achten ist, daß die zu messende Flüssigkeit sowie die Vergleichslösung nicht länger als 20 Minuten in der Küvette bleibt. Will man die Messung aus irgendwelchen Gründen wiederholen, so müssen die entsprechenden Flüssigkeiten, sowohl die zu untersuchende Flüssigkeit als auch die Vergleichslösung, aus einem Vorrate, die licht- und luftgeschützt aufbewahrt war, neu in die Küvette eingefüllt werden. Dem erhaltenen Ablesewert entspricht in den Eichkurven, bezw. den Tabellen der NH_3-Wert in Milligramm pro 101 ccm Lösung: das heißt, wurde also z. B. nach FRANKLAND-ARMSTRONG 99 ccm des zu untersuchenden Wassers verwendet, so entspricht der erhaltene Wert dem NH_3-Gehalt pro 99 ccm Wasser; ist man nach WINKLER vorgegangen, so entspricht der erhaltene Wert dem NH_3-Gehalt pro 98 ccm Wasser usw., wobei es dem Untersucher freisteht, wenn es nicht auf eine sehr genaue Messung ankommt, die erhaltenen NH_3-Werte auf 100 ccm Wasser abzurunden.

Im Falle, daß der Durchlässigkeitswert D in % > 75 ist, empfiehlt es sich, mit einer Schichtdicke von 50 mm zu messen und entsprechend umzurechnen.

Enthält das zu untersuchende Wasser größere Mengen von Ammoniak, das heißt mehr als 2 mg pro Liter, ist also D in % < 15, so wird eine kleinere Menge des zu untersuchenden Wassers verwendet, auf das entsprechende Volumen mit destilliertem, ammoniakfreiem Wasser[5] aufgefüllt, gemessen und entsprechend umgerechnet.

Um die Fehlerbreite der Methode festzustellen, wurde eine Reihe von gestellten Lösungen vorschriftsmäßig behandelt und

[10] TIEMANN-GAERTNER's Handb., IV. Aufl., S. 123.

auf ihren Ammoniakgehalt hin untersucht. Wie der Tabelle III zu entnehmen ist, nimmt die Fehlerbreite mit zunehmender Konzentration ab und beträgt im ungünstigsten Falle $\pm$ 2%, während sie bei einem größeren Ammoniakgehalt bis zu $\pm$ 0,2% sinken kann.

Tabelle III.

Nr.	Verwendet in mg NH_3 pro 101 ccm Lösung	Gefunden	
		in mg NH_3	in %
1	0,02	0,0197	98,5
2	0,05	0,0510	102,0
3	0,10	0,1002	100,2
4	0,15	0,1511	100,7
5	0,18	0,1797	99,8
6	0,20	0,2009	100,4

Zusammenfassung:

Es wird eine Methode der quantitativen Bestimmung des Ammoniaks im Wasser beschrieben, die den bisherigen kolorimetrischen Methoden durch einen weiteren Erfassungsbereich, schnellere Durchführbarkeit und den Wegfall einer Standardlösung überlegen ist.

Ich möchte nicht verfehlen, meinem verehrten Lehrer, Herrn Hofrat Professor A. Tschermak-Seysenegg, für die Unterstützung bei dieser Arbeit auch an dieser Stelle ergebenst zu danken.

Auch bin ich meinem Mitarbeiter L. Goldenberg zum Danke verpflichtet.

Eine alkalimetrische Mikromethode zur Bestimmung von Chlor und Brom in organischen Substanzen.

Von

Michael Karl Zacherl und Horst Günther Krainick.

Aus dem Medizinisch-Chemischen Institut der Universität Graz.

(Eingelangt am 22. Februar 1932.)

Für die Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen sind in der Literatur bereits zahlreiche Methoden beschrieben. Chlor, Brom und Jod werden dabei gravimetrisch, maßanalytisch, kolorimetrisch sowie potentiometrisch bestimmt, und auch die Art der Infreiheitsetzung der gesuchten Elemente wurde bereits mannigfachen Veränderungen unterzogen. Gerade aber der Umstand, daß diese für viele Zwecke der organischen und biologischen Chemie wichtige Aufgabe so vielseitig zu lösen versucht wurde, gab uns Anlaß, eine, wie wir glauben, einfache und zeitsparende Methode mitzuteilen.

Baubigny und Chavanne[1] haben in der Oxydation mit konzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart von Kaliumbichromat und Silbernitrat eine elegante Methode gefunden, Chlor und Brom aus organischen Substanzen in Freiheit zu setzen und dabei gleichzeitig deren quantitative Trennung von Jod zu ermöglichen, das bei dieser Behandlung als Jodat zurückgehalten wird. Bei ihrer Methode werden Chlor und Brom in alkalischer Sulfitlösung aufgefangen und entweder als Silberhalogenid gewogen oder argentometrisch titriert.

Dieterle[2] hat diese Methode zu einer Mikrobestimmung ausgearbeitet; ebenso haben Nomura und Murai[3] ihre Mikrobestimmung von Chlor, Brom und Jod darauf aufgebaut[4]. Diese

[1] C. r. Acad. Sciences, **136**, 497 (1903).

[2] Arch. Pharm., **259**, 73 (1921).

[3] Bull. Soc. chim. France IV, **35**, 217 (1924).

[4] F. Vieböck sagt allerdings in der unten angeführten Mitteilung, daß „das Verfahren von Baubigny und Chavanne an die mikrochemische Arbeitsweise noch nicht angepaßt wurde".

genannten Autoren mußten jedoch auf die argentometrische Bestimmung verzichten und die Analysen gravimetrisch durchführen.

E. Rupp, Wegner und Maiss[5] haben im Jahre 1924 auf Grund der Tatsache, daß Chlor und Brom mit Natronlauge bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd nach der bekannten Gleichung:

$$2\,Cl + 2\,NaOH + H_2O_2 = 2\,NaCl + O_2 + H_2O$$

reagieren, eine Methode ausgearbeitet, um den Gehalt von Chlor-, bezw. Bromwasser an freiem Halogen und Hypohalogenit zu bestimmen, und haben bei dieser Gelegenheit wertvolle Hinweise zur Ausführung der alkalimetrischen Halogenbestimmung gegeben. Dies gab uns Anlaß, die obengenannte Gleichung zur Grundlage unserer Methode zu wählen. Es muß wohl überdies im allgemeinen als Vorteil einer Methodik gewertet werden, wenn zu deren Ausführung möglichst wenig neuartige und möglichst einfache Hilfsmittel beansprucht werden. Daher erschien uns die Möglichkeit, mit Normallösungen von Salzsäure und Natronlauge für die Halogenbestimmung das Auslangen zu finden, näherer Untersuchung wert. Wie schon E. Rupp und seine Mitarbeiter (l. c.) bemerkt haben, ist es nötig, in der Reihenfolge der Agenzienzusätze so zu verfahren, daß zu der Mischung von Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge die Halogene zugefügt werden. Setzt man nämlich das Wasserstoffsuperoxyd erst nachträglich zu, so finden geringe Mengen primär gebildeten Hypohalogenits Zeit, durch Zerfall in Halogenid und in Halogenat überzugehen, das nicht mehr reduzierbar ist.

Es bedurfte also nur einer geeigneten Vereinigung der Erkenntnisse von Dieterle und Nomura einerseits, E. Rupp anderseits, um damit eine rasche und mikroanalytischen Ansprüchen genügende Methodik zur Bestimmung der Halogene festzulegen. Es erschien allerdings auch ratsam, die Anordnungen Nomura's dahingehend abzuändern, daß die Berührung von Analysensubstanz und konzentrierter Schwefelsäure erst bei vollkommen geschlossener Apparatur ermöglicht wird. Es besteht sonst leicht die Gefahr

[5] Arch. Pharmaz. / Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges., **262**, 3 (1924).

für Verluste bei Körpern, die allenfalls schon in der Kälte mit Schwefelsäure Halogen abgeben.

Die von SIMON[6] mitgeteilte und sowohl von M. NICLOUX[7] als auch von LIEB und KRAINICK[8] bestätigte Erkenntnis, daß die Oxydation organischer Körper durch die Anwesenheit von Silberbichromat wesentlich gefördert wird, hat uns veranlaßt, auch hier dieses Salz statt des von BAUBIGNY und CHAVANNE, NOMURA und DIETERLE verwendeten Silbernitrats zu verwenden.

E. RUPP konnte bei seinen Analysen von Chlor- und Bromwasser den sauren Charakter des Wasserstoffsuperoxyds unberücksichtigt lassen, da dieser bei Makrotitration nicht in einer die Resultate wesentlich störenden Art ins Gewicht fällt. Sobald jedoch 0,01 n-Lösungen in Verwendung kommen und die zu analysierende Substanz nur in Mengen von 4 bis 6 mg zur Einwaage gelangt, erscheint es unbedingt nötig, den Aciditätsgrad des Perhydrols durch einen Blindversuch zu ermitteln. Dabei wird tatsächlich für 1 ccm Wasserstoffsuperoxyd immer etwa 0,1 ccm 0,01 n-Natronlauge verbraucht. Da dieser Wert 0,035 mg Chlor, bezw. 0,080 mg Brom entspricht, konnte er bei der Titration nicht außer acht gelassen werden. Wir haben jedoch gefunden, daß der Laugenverbrauch bei den einzelnen Perhydrolpackungen durchaus nicht immer gleich ist; daher ist es nötig, diesen für jede einzelne Packung eigens zu bestimmen. Für unsere Versuche haben wir durchwegs „Perhydrol Merck, garantiert säurefrei p. a." verwendet. Andere in den Handel gebrachte Sorten haben noch stärker sauren Charakter und erwiesen sich als ungeeignet.

In Zusammenfassung dieser Erfahrungen konnten wir nun die Methodik folgendermaßen festlegen:

4 bis 6 mg Substanz werden mit etwa der 100fachen Menge eines Gemisches von gleichen Teilen Kaliumbichromat und Silberbichromat in ein geeignetes Kölbchen gebracht und mit 2 ccm konz. Schwefelsäure durch 30 Minuten unter Durchleiten von Sauerstoff auf 115 bis 125° erhitzt. Dabei werden Chlor und Brom

[6] C., **1920**, II, 752; **1923**, II, 73, 217, 659; **1923**, III, 1612; **1923**, IV, 700; **1924**, I, 1752, 1902, 1912; **1924**, II, 729; **1925**, I. 413, 2554; **1925**, II, 393. Originalarbeiten in C. r. d. l'Acad. des sciences.

[7] Bull. Soc. chim. biol., **IX**, 639, 758 (1927); **X**, 1271 (1928).

[8] Mikrochemie, **IX**, 367 (1931).

quantitativ abgegeben und entweichen zusammen mit überschüssigem Sauerstoff, vielleicht Ozon, Kohlensäure und eventuell Kohlenmonoxyd. Die Gase passieren eine Absorptionsvorrichtung, die mit etwa 7,5 ccm 0,01 n-Natronlauge und 1 ccm Perhydrol beschickt ist. Von dieser Lösung werden die Halogene unter Bildung von Halogenid aufgenommen, die Kohlensäure führt zum Teil zur Carbonatbildung. Sonstige saure oder basische Substanzen gehen nicht über. Nach Zufügen eines Säureüberschusses und Kochen ist es somit ermöglicht, durch Zurücktitrieren den Gehalt an Halogeniden und somit an Halogen zu ermitteln.

Unmittelbar vor der Drucklegung der vorliegenden Arbeit, über die der eine von uns (ZACHERL) bereits am 11. Jänner d. J. im Chemischen Konversatorium an der Universität Graz referiert hatte, erschien eine Mitteilung über „Die Bestimmung von Chlor und Brom in organischen Substanzen auf acidimetrischem Weg" von F. VIEBÖCK (eingelangt am 12. Februar 1932)[9]. Wir sehen uns dennoch veranlaßt, unsere schon seit einigen Monaten fertig vorliegende Methode zu beschreiben, weil sie in vielen Punkten wesentlich von der Methode VIEBÖCK's abweicht. Unsere Methode wurde bereits von mehreren Mikroanalytikern mit Erfolg geübt.

VIEBÖCK teilt eine Methode zur quantitativen Ermittlung der genannten Halogene mit, deren wesentlicher Aufbau auf der Zersetzung mit Schwefelsäure bei Gegenwart von Kaliumbichromat und Silbersulfat und auf Absorption mittels 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung beruht. Diese Art der Absorption wurde gewählt, nachdem Versuche zur maßanalytischen Bestimmung nach Umsetzung mit ammoniakalischer Silberjodatlösung angestellt worden waren, die aber wegen der Notwendigkeit zu filtrieren und wegen der strengen Bindung an das Volumen der Flüssigkeit nicht zu einer befriedigenden Methodik führten. Auch Versuche zur jodometrischen Erfassung der Halogene — etwa durch Absorption in alkalischer Kaliumjodidlösung — schlugen fehl.

Nach der Methode VIEBÖCK's wird das übergehende Halogen von einer 3%igen Wasserstoffsuperoxydlösung absorbiert. Da der Verfasser überdies Einwaagen bis über 8 mg bevorzugt, ist er gezwungen, eine komplizierte, dreifache Waschvorrichtung anzuwen-

[9] B, 65, 493 (1932).

den. Diese bringt den Nachteil mit sich, daß sie doppelt so viel Flüssigkeit zur Füllung verlangt als unsere Apparatur und überdies auch zum Auswaschen doppelt so viel Flüssigkeit beansprucht.

Der schon obenerwähnten Vorsichtsmaßregel, die Berührung von Substanz und Schwefelsäure zwecks Vermeidung von Halogenverlusten erst bei völlig geschlossener Apparatur stattfinden zu lassen, scheint uns die von VIEBÖCK angegebene Konstruktion nicht zu entsprechen.

Bei dem von VIEBÖCK analysierten m-Chlor-Nitrobenzol werden bei Absorption mit 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung und nachheriger Titration der entstehenden Salzsäure immer zu hohe Werte gefunden, weshalb der Verfasser sich zur Ausarbeitung einer Kontrollbestimmung mit Quecksilber-Oxy-Cyanid gezwungen sah, die dann allerdings richtige Werte liefert. Motiviert werden die erst zu hohen Werte mit der Annahme, daß bei Zersetzung organischer Substanzen, die Nitrostickstoff enthalten, kleine Mengen Salpetersäure mit übergehen. In Übereinstimmung mit den zahlreichen Veröffentlichungen jener Autoren, die den Kohlenstoffgehalt organischer Stoffe durch Verbrennung im gleichen Medium ermitteln und zum Teil ausdrücklich darauf hinweisen, daß außer Kohlendioxyd, Chlor und Brom keine laugenbindenden Substanzen mit übergehen, können wir diese Beobachtung VIEBÖCK's nicht bestätigen. Schon MESSINGER[10] gibt an, daß der Stickstoff entweder in Ammoniak übergeführt wird oder als solcher entweicht. In neuester Zeit hätten LIEB und KRAINICK (l. c.) bei Nitrokörpern keine richtigen Kohlenstoffwerte erhalten können, da auch die vorgelegte Silberwolle nach den übereinstimmenden Angaben EMICH's[11] und PREGL's[12] nicht imstande ist, durch Stickstoffoxyde verursachte Fehler zu vermeiden. In der Reihe der unten angeführten Beleganalysen für unsere Methode sind auch Bestimmungen des Dinitro-Trichlorbenzols angeführt, einer Substanz, die bei ziemlich hohem Nitrostickstoffgehalt unter Voraussetzung der Annahme VIEBÖCK's

[10] B., **21**, 2910 (1888).

[11] Monatsh. Chem., **13**, 79—83 (1892).

[12] Vgl. FR. PREGL, Die quantitative organische Mikroanalyse, III. Aufl., Berlin 1930, S. 35.

unbedingt hätte Salpetersäure abgeben müssen. Es ist uns niemals gelungen, in der Absorptionsflüssigkeit auch nur die geringsten Spuren Nitrat nachzuweisen.

Dagegen können auch wir die Beobachtung bestätigen, daß keine Essigsäure übergeht — eine Tatsache, die die Angaben von SIMON (l. c.) und KUHN[13] bestätigt, nach denen sich Essigsäure nur – dann allerdings hartnäckig — der Verbrennung widersetzt, wenn die Oxydation in Schwefelsäure bei Abwesenheit eines Silbersalzes vorgenommen wird.

Nach dem Gesagten ist eine Kontrollbestimmung der nach unserer Methodik acidimetrisch ermittelten Werte überflüssig.

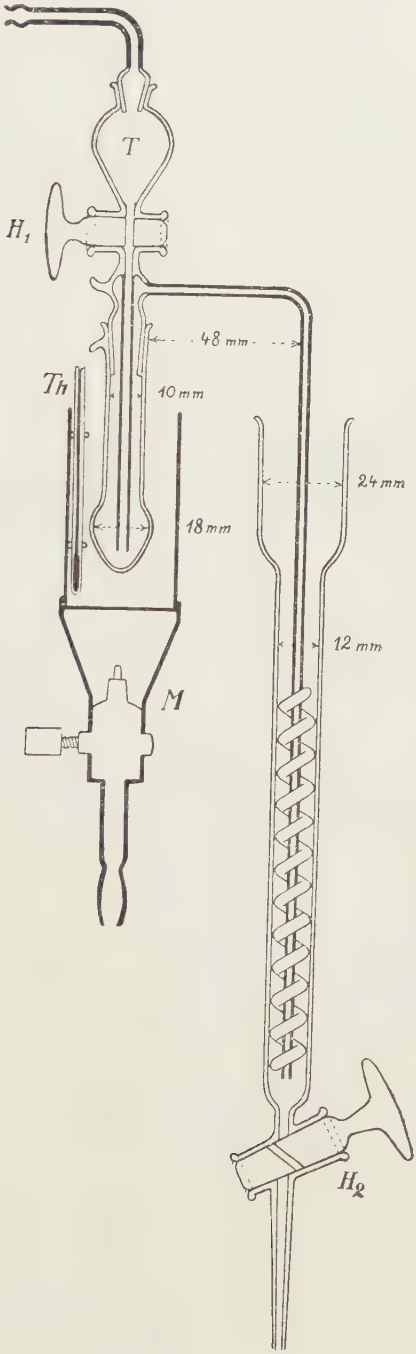
Beschreibung der Apparatur[14].

Bei der Konstruktion der Apparatur mußte vor allem darauf geachtet werden, daß einerseits jeder Verlust an Halogen vermieden werde, sowie anderseits, daß die Entnahme der Absorptionsflüssigkeit zur Titration möglichst einfach und unter Verwendung einer möglichst geringen Menge Waschwassers gewährleistet blieb. Diese Bedingungen schienen uns am besten bei der Anordnung erfüllt, wie sie aus nebenstehender Abbildung ersichtlich ist.

An einem tropftrichterartigen Aufsatz (T), der mit einem Hahn (H_1) gegen das Ablaufrohr abzuschließen ist, ist sogleich unterhalb dieses Hahnes bei möglichster Vermeidung von totem Raum ein Schliff angebracht zum Anschluß des Oxydationskölbchens Der Aufsatz T ist eben groß genug, um 4 bis 5 ccm Flüssigkeit zu fassen. In seine obere Öffnung von 8 mm lichter Weite ist ein rechtwinkelig abgebogenes Röhrchen eingeschliffen, woran der Schlauch zur Sauerstoffzufuhr angeschlossen ist. Das Ablaufrohr des Trichters hat eine lichte Weite von 2 mm, um der viskosen Schwefelsäure nicht zu großen Widerstand zu bieten. Seine Länge beträgt 9 cm, so daß es fast bis an den Boden des Oxydationskölbchens reicht. Dieses selbst ist analog den Verbrennungskölbchen geformt, wie sie von LIEB und KRAINICK zur Bestimmung

[13] KUHN und L'ORSA, Ztschr. angew. Chem., **44**, 847 (1931).

[14] Diese wird von der Firma P. HAACK, Wien, IX./3, Garelligasse 4, geliefert.


T
H_1
48 mm
Th
10 mm
24 mm
18 mm
12 mm
M
H_2

des Kohlenstoffgehaltes durch nasse Verbrennung verwendet werden. Nur ist es in kleineren Dimensionen gehalten, da das kugelförmig aufgeblasene Ende nicht mehr als 2 ccm Inhalt zu fassen braucht. Seine Länge beträgt 8 cm, sein Durchmesser im oberen Teil 10 mm. Unmittelbar über dem Schliff, der zur Fixierung des Verbrennungskölbchens dient, ist waagrecht das Ableitungsrohr für die Verbrennungsgase angeschmolzen. Dieses Rohr, dessen lichte Weite nicht mehr als 2 mm betragen soll, ist nach 5 cm vertikal nach abwärts gebogen und taucht in die Absorptionsvorrichtung ein. Diese besteht aus einem Glasrohr von 12 mm Durchmesser, das unten durch einen gut schließenden Hahn (H_2) verschlossen ist. Das obere Ende ist trichterartig erweitert, um das Ausspülen nach Beendigung der Absorption zu erleichtern. Um das zentrisch eingeführte Einleitungsrohr schmiegt sich, sowohl daran wie an der Wandung des Absorptionsgefäßes eng anliegend, eine Glasspirale, die die austretenden Gasblasen zwingt, in kreisender Bewegung langsam an die Oberfläche zu steigen und so möglichst lange mit der Absorptionsflüssigkeit in Berührung zu bleiben. Die Dimensionen des Absorptionsgefäßes sind so gewählt, daß die Glasspirale von etwa 9 ccm Flüssigkeit eben völlig bedeckt ist. Jedoch bietet der obere Teil noch Platz zur Aufnahme größerer Mengen Natronlauge, wie sie bei der Analyse besonders halogenreicher Körper nötig sind.

Reagenzien.

1. Konz. Schwefelsäure von der Dichte 1,84.

2. Kaliumbichromat „Kahlbaum, purissimum p. a.".

3. Silberbichromat, das man sich am besten nach der Vorschrift von W. Autenrieth[15] selbst darstellt.

4. Perhydrol „Merck, garantiert säurefrei p. a.". Es ist nicht ratsam, das von Merck in den Handel gebrachte Tropenperhydrol oder sonstige Sorten, wie etwa „Hydrogenium peroxydatum" zu verwenden, da deren Acidität zu groß ist.

5. Genauestens gegen Natriumcarbonat gestellte 0,01 n-Salzsäure und 0,01 n-Natronlauge.

[15] B., **35**, 2057 (1902).

Als äußerst zweckmäßig für die Stellung von 0,01 n-Natronlauge und -Salzsäure hat sich Kaliumbijodat erwiesen. Es hat gegenüber der im hiesigen Laboratorium bisher verwendeten Soda folgende Vorteile: Die Herstellung des analysenreinen Salzes gelingt rasch und leicht nach KOENING-KOLTHOFF[16] oder es kann von Kahlbaum rein aus dem Handel bezogen werden. Die Haltbarkeit ist unbegrenzt. Da Jodsäure eine starke Säure ist, kann die Einstellung sowohl mit Phenolphthalein als auch mit Methylorange vorgenommen werden. Auch das hohe Molekulargewicht von 389,95 ist als Vorteil zu werten.

6. Methylrotnatrium als Indikator.

Aus der Tatsache, daß 1 ccm 0,01 n-Natronlauge 0,3456 mg Chlor oder 0,7992 mg Brom entspricht, geht hervor, daß auf die genaue Stellung der Maßflüssigkeiten besonderes Gewicht gelegt werden muß. Die Herstellung dieser Lösungen nehmen wir nach dem Näherungsverfahren von PREGL[17] vor.

Da selbst das „garantiert säurefreie" Perhydrol noch immer gegen Methylrot schwach sauer reagiert, ist es notwendig, seinen Aciditätsgrad bei jeder einzelnen Packung genauestens zu ermitteln. Wir haben dazu jeweils 1 ccm Perhydrol mit 1 bis 2 ccm 0,01 n-Salzsäure versetzt, aufgekocht und dann mit Methylrot als Indikator mit 0,01 n-Natronlauge neutralisiert. Bei den verschiedenen Packungen wurden hierbei für 1 ccm Perhydrol 0,06 bis 0,16 ccm 0,01 n-Natronlauge verbraucht. Dieser Wert ist dann natürlich bei Berechnung der Analyse in Abzug zu bringen.

Zur Prüfung der Reagenzien ist es angezeigt, eine Blindbestimmung auszuführen. Sollte sich hierbei die Schwefelsäure als nicht genügend rein erweisen, so kann man durch die von LIEB und KRAINICK angegebene Vorbehandlung einen durchaus ausreichenden Reinheitsgrad erzielen. Diese besteht darin, daß man die Schwefelsäure mit einem Zusatz von Kaliumbichromat und Silberbichromat unter Durchleiten von Sauerstoff 30 Minuten auf 130 bis 140° erhitzt.

---

[16] J. M. KOLTHOFF, Die Maßanalyse, II. Teil, Verlag Springer, Berlin 1928, Seite 107.

[17] Ztschr. analyt. Chem., 67, 23—27 (1925).

Ausführung der Bestimmung.

Zur Analyse einer chlorhaltigen Substanz ist es am vorteilhaftesten, 4 bis 5 mg Substanz einzuwägen, bei Brombestimmungen haben wir meist 5 bis 6 mg eingewogen. Bei diesen Mengenverhältnissen erscheint die Empfindlichkeit der Methode auf ein Minimum herabgedrückt, ohne daß die vorgelegte Maßflüssigkeit und damit die zu titrierende Lösung ein zu großes Volumen erreicht. Die Substanz wird in einem Wägeröhrchen, wie es von Lieb und Krainick (l. c.) angegeben wurde, gewogen und sogleich auf den Grund des sorgfältig gereinigten und getrockneten[18] Oxydationskölbchens gebracht. Dazu kommt eine Messerspitze eines Gemisches von Kaliumbichromat und Silberbichromat im Verhältnis 1 : 1[19]. In die Absorptionsvorrichtung wird zuerst mit einer Pipette 1 ccm Perhydrol gebracht, sodann läßt man aus der Mikrobürette etwa 7,5 ccm 0,01 n-Natronlauge nachfließen[20]. Da manche Substanzen schon bei Berührung mit konz. Schwefelsäure und dem Chromatgemisch Halogen abgeben, ist es zweckmäßig, bei der Zusammenstellung der Apparatur folgendermaßen zu verfahren: Man schließt zuerst das Oxydationskölbchen mit Substanz und Chromatgemisch an und bringt sogleich die zuvor mit dem Perhydrol-Natronlauge-Gemisch beschickte Absorptionsvorrichtung an die Apparatur. Es wird dadurch vermieden, daß Absorptionsflüssigkeit im Einleitungsrohr aufsteigt. Sodann fügt man bei geschlossenem Hahn (H_1) in den Tropftrichter T 2 ccm konz. Schwefelsäure und verschließt diesen mit dem rechtwinkelig gebogenen Röhrchen. Den Sauerstoff läßt man vor Eintritt in die Apparatur eine Waschflasche mit einer Bicarbonat-Aufschwemmung passieren, um ihn so vollständig von eventuell beigemengtem Halogen zu befreien. Nachdem nun die ganze Apparatur zusammengestellt ist und der Gasometer geöffnet wurde, öffnet man

[18] Die Trocknung der Oxydationskölbchen nehmen wir rasch und einfach in einem Trockenblock vor, der ähnlich dem von Benedetti-Pichler angegebenen konstruiert ist. Mikrochemie, Pregl-Festschrift, 6 (1929).

[19] Zwecks Herstellung des reinen Gemisches verweisen wir auf die Arbeit von Lieb und Krainick (l. c.).

[20] Zur genauen Abmessung der Maßflüssigkeiten hat uns die Firma Paul Haack, Wien, IX., Garelligasse 4, automatische Büretten hergestellt, die in 0,02 ccm geteilt sind.

langsam den Hahn H_1, wobei die Schwefelsäure durch den Sauerstoffdruck in das Oxydationskölbchen geleitet wird. Die Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes reguliert man mittels eines Quetschhahnes so, daß in 6 Sekunden 10 Blasen (entsprechend 8 ccm in der Minute) in der Waschflasche aufsteigen. Diese verhältnismäßig hohe Gasgeschwindigkeit soll eingehalten werden, um vor allem bei Brombestimmungen auch die geringste Kondensation des Gases in den kälteren Teilen der Apparatur zu vermeiden.

Sodann wird die im Oxydationskölbchen befindliche Säure mit einem zuvor angeheizten Ölbad[21] auf 115 bis 125° erhitzt und für 30 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Während dieser Zeit kann man die Apparatur sich selbst überlassen und eventuell die Einwaage für die nächste Bestimmung vornehmen. Nach Ablauf der vorgeschriebenen Zeit schließt man den Hahn H_1 und läßt durch Öffnen des Hahnes H_2 die Absorptionslösung in einen Erlenmeyer-Kolben (am besten aus Quarzglas) fließen. Bei Einhaltung dieses Vorgehens ist völlige Sicherheit gegeben, daß keine Absorptionsflüssigkeit im Einleitungsrohr aufsteigt und so der Titration verlorengeht. Durch dreimaliges Nachwaschen mit je etwa 4 ccm destilliertem Wasser kann man absolut sicher sein, die ganze Absorptionslauge quantitativ in den Kolben gebracht zu haben. Nach Zugabe eines Tropfens Methylrot wird nun ein geringer Überschuß von 0,01 n-Salzsäure zugefügt und zur Vertreibung der Kohlensäure kräftig aufgekocht. Da das Methylrot in der Hitze von Wasserstoffsuperoxyd zerstört wird, gibt man nachträglich noch einen Tropfen Indikator zu und titriert nun die heiße Lösung mit 0,01 n-Natronlauge bis zum Auftreten der kanariengelben Färbung.

Unter Berücksichtigung eventuell vorhandener Faktoren und nach Abzug des Wertes für die Perhydrollösung erfolgt die Berechnung der Analyse nach folgender Gleichung (X = = Halogen):

$$\log \% X = \log \text{Atomgew. } X + \log \text{ccm } 0{,}01 \text{ n-NaOH} + (1 - \log \text{Einwaage}).$$

[21] Zweckmäßig verwendet man Paraffinum liquidum oder Glycerin. Das mit einem Thermometer Th versehene Ölbad ist zwecks leichterer Handhabung fix mit dem Mikrobrenner M kombiniert.

Beleganalysen.

Substanz	mg-Einwaage	ccm 0,01 n-NaOH	% x Ber.	% x Gef.	Diff.
Chlorbenzoesäure	4,161	2,66	22,66	22,67	+ 0,01
Chlorbenzoesäure	4,155	2,63	22,66	22,47	— 0,19
Chlorbenzoesäure	4,047	2,56	22,66	22,43	— 0,23
Chlorbenzoesäure	4,979	3,186	22,66	22,69	+ 0,03
Chlorbenzoesäure	4,731	3,013	22,66	22,58	— 0,08
Chlorbenzoesäure	4,962	3,152	22,66	22,52	— 0,14
Chlorbenzoesäure	4,221	2,711	22,66	22,77	+ 0,11
Chlorbenzoesäure	4,645	2,957	22,66	22,57	— 0,09
Chlorbenzoesäure	4,368	2,782	22,66	22,49	— 0,17
Dinitrotrichlorbenzol	4,152	4,58	39,16	39,12	— 0,04
Dinitrotrichlorbenzol	4,909	5,43	39,16	39,22	+ 0,06
Trichloranilin	3,814	5,81	54,13	54,02	— 0,11
Trichloranilin	4,459	6,78	54,13	53,92	— 0,21
Chloranil	4,016	6,545	57,70	57,79	+ 0,09
Chloranil	4,172	6,800	57,70	57,80	+ 0,10
Chlor acetaminomethylbenzol	4,726	2,598	19,35	19,49	+ 0,14
Chlor-acetaminomethylbenzol	4,895	2,687	19,35	19,47	+ 0,12
Oktachlor-perylen[22]	4,687	6,256	47,62	47,40	— 0,22
Oktachlor-perylen[22]	4,707	6,314	47,62	47,57	— 0,05
Tribromphenol	5,247	4,76	72,41	72,54	+ 0,13
Tribromphenol	5,200	4,71	72,41	72,34	— 0,07
Dibromzimtsäure	5,296	3,436	51,91	51,88	— 0,03
Dibromzimtsäure	5,472	3,557	51,91	51,98	+ 0,07
Methylaminobrombenzolsulfosäure	5,737	2,141	30,06	29,84	— 0,22
Methylaminobrombenzolsulfosäure	5,534	2,079	30,06	30,04	— 0,02
Bromjodbenzol	4,941	1,76	28,25	28,37	+ 0,12
Bromjodbenzol	4,797	1,68	28,25	28,06	— 0,19
Monobromkampfer	5,855	2,537	34,59	34,65	+ 0,06
Monobromkampfer	6,007	2,605	34,59	34,68	+ 0,09

Herrn Professor Dr. Carl Freudenberg sprechen wir für die freundliche Überlassung von Analysensubstanzen hiermit unseren aufrichtigsten Dank aus.

Im Laufe der Untersuchungen hat sich ergeben, daß einige Körper sich zur Analyse nach der vorliegenden Methode nicht eignen. Dies wurde bei Hexachloräthan und bei 2-, 4-, 5-Tri-

[22] Die als berechnet eingesetzten Werte entsprechen der von A. Zinke, Monatsh. Chem., **48**, 741 (1927), angegebenen Formel und stimmen mit den von ihm gefundenen Werten überein.

chlor-1-Toluol beobachtet. Der Grund hierfür war darin gelegen, daß diese Körper noch vor ihrer vollständigen Zersetzung durch die Chromatschwefelsäure in die kälteren Teile der Apparatur absublimierten. Aus demselben Grund ist es bisher noch nicht gelungen, leicht flüchtige, flüssige Substanzen zu analysieren. Über eine geeignete Modifikation unserer Apparatur zur Bestimmung auch solcher Substanzen werden wir später berichten.

Wohl aber eignet sich die Methode zur Bestimmung der Halogene in biologischen Flüssigkeiten. Sie wird zwar nicht in Frage kommen bei der Chlorbestimmung im Harn, da sie hier gegen die argentometrische Titration nach VOLHARD keine Vorteile zu bieten vermag, doch erscheint sie uns immerhin geeignet, bei Untersuchungen von Blut und Serum in Betracht gezogen zu werden.

Der mikrochemische Nachweis flüchtiger Fettsäuren in der Pflanze. II.

Von

Gustav Klein und Hans Wenzl.

Aus dem Pflanzenphysiologischen Institut der Universität Wien.

(Eingelangt am 19. Oktober 1931.)

Im letzten Heft dieser Zeitschrift haben wir[1]) über die Ergebnisse der Untersuchungen zur mikrochemischen Identifizierung der flüchtigen Fettsäuren in Form von organischen Derivaten (Anilide, Hydrazide, Benzylidenverbindungen) berichtet.

Im folgenden veröffentlichen wir unsere Versuchsergebnisse über den Nachweis der flüchtigen Fettsäuren als anorganische Salze.

Die Arbeitsweise ist bedeutend einfacher als bei den organischen Derivaten. Die Umsetzungen der freien Säuren, bezw. der leicht löslichen Natrium- oder Ammoniumsalze mit den zugesetzten Reagenzien erfolgen als Ionenreaktionen momentan, die ent-

[1]) G. Klein, H. Wenzl und N. Kemperling, Der Nachweis flüchtiger Fettsäuren in der Pflanze. I., Mikrochemie, **X**, 70—89.

stehenden Salze fallen — je nach ihrer Löslichkeit — sofort oder erst beim Eintrocknen des Reaktionstropfens aus.

In die Untersuchungen einbezogen wurden (wie im ersten Teil der Arbeit) die flüchtigen Fettsäuren einschließlich der Caprylsäure sowie die Milchsäure. Für die Reaktionen wurden parallel die freien Säuren und die Natrium- oder Ammonsalze verwendet (Ammonformiat, Ammon- und Natriumazetat, Ammon- und Natriumpropionat, n-Ammonbutyrat, i-Natriumbutyrat, n- und i-Ammonvalerat, n- und i-Natriumcapronat, Ammonheptylat und Natriumcaprylat). Bei Azetat und Propionat kamen Ammon- und Natriumsalz parallel zur Untersuchung, um den Einfluß der verschiedenen Kationen zu studieren. Irgendwelche auffallende Verschiedenheiten waren nie zu konstatieren. Da man es praktisch meist nicht mit den freien Säuren zu tun hat, sondern mit leicht löslichen Salzen (Natriumsalze, z. B. nach Titration eines Destillats), da übrigens in den meisten Fällen eine Abstumpfung der freien Säuren vorgenommen werden muß, wurde das Hauptgewicht auf den Nachweis der in leicht löslicher Salzform vorliegenden Säuren gerichtet.

Sämtliche Lösungen wurden in Stiftfläschchen aufbewahrt unter Zusatz eines kleinen Körnchens Thymol, um ein Aufkommen von Pilzen, die sich sonst leicht ansiedeln, zu verhindern. Wie aus vielen Versuchen hervorging, zeigte sich niemals ein Einfluß des Thymolzusatzes.

Die Verdünnungen wurden aus den konzentrierten Säuren, bezw. aus den exsikkatortrockenen Salzen hergestellt, wobei der Kristallwassergehalt unberücksichtigt blieb (1 : 1000 Ammonazetat = 1 g Ammonazetat plus 3 aqua auf 1000 ccm Wasser). Die in Wasser schwer löslichen höheren Säuren und Salze wurden mit dem gerade nötigen Alkoholzusatz in Lösung gebracht.

Die Reaktionen wurden sämtlich auf dem Objektträger durchgeführt.

Da man den Reaktionstropfen in den meisten Fällen eintrocknen lassen muß, so sind alle Angaben als Erfassungsgrenzen anzusehen. Neben den Erfassungsgrenzen (in γ ausgedrückt) wurden aber auch immer die entsprechenden Konzentrationen des Tropfens angegeben. Die Tröpfchengröße war — wenn nicht anders bemerkt — 0,04 ccm. Demnach entsprechen 400 γ die Konzentration 1 : 100,

40 ; 1 : 1000 usw. Wie aber aus orientierenden Stichproben hervorging, werden in vielen Fällen auch noch ein halb bis ein viertel so große Mengen (als die angegebenen Erfassungsgrenzen) im entsprechend kleineren Tropfen (0,02 bis 0,01 ccm) nachweisbar sein.

Aus der Menge des entstehenden Kristallproduktes läßt sich auch annähernd auf die im Tropfen vorhandene Säuremenge schließen. Da aber die Kristallisation des Reaktionsproduktes durch oft nicht beherrschbare Faktoren gehemmt werden kann, wird die Schätzung meist zu tief ausfallen.

Was die Abbildungen der untersuchten Salze betrifft, so muß betont werden, daß nur die typischen Formen dargestellt sind. Die Mannigfaltigkeit der Kristallbildungen ist natürlich viel größer; in den entsprechenden Kapiteln ist überall ausdrücklich auf diesen Umstand aufmerksam gemacht. Es wurden auch nicht sämtliche untersuchten Salze abgebildet, sondern nur eine Auswahl der wichtigsten.

Im allgemeinen wurde nur mit Konzentrationen 1 : 25 und darunter gearbeitet, nicht mit höheren Konzentrationen.

Eine übersichtliche Zusammenstellung über die große Reihe der Salze und ihre physikalischen Eigenschaften findet sich bei Beilstein[2]). Eine Schwierigkeit, die nicht übersehen werden darf, besteht darin, daß neben den einfachen neutralen Salzen auch basische Salze und Doppelsalze entstehen können. Im Verlauf der Untersuchungen sind vereinzelt Tatsachen aufgestoßen, die sich vermutlich dadurch erklären lassen. Angaben über die Verwendung von Salzen zur mikrochemischen Identifizierung der flüchtigen Fettsäuren finden sich bei Behrens-Kley[3]), auf den fast alle weiteren Literaturangaben zurückgehen.

1. Cerosalze.

Über die Verwendung von Cerosalzen (Tab. 1) zum mikrochemischen Nachweis flüchtiger Fettsäuren finden sich in der Literatur nur Angaben, die sich ausschließlich auf die Ameisensäure beziehen. Eine systematische mikrochemische Untersuchung der Cerosalze der übrigen Säuren war bisher nicht erfolgt.

Als Reagens wurde Ceronitrat $Ce(NO_3)_3$ verwendet. Behrens

[2]) Handbuch der organischen Chemie. 4. Aufl.

[3]) Mikrochemische Analyse. 1923.

arbeitet mit festem Reagens. Anfangs wurde eine ziemlich konzentrierte wässerige Lösung verwendet, später eine etwa 20%ige. Es zeigte sich nämlich, daß ein Überschuß des stark hygroskopischen Reagens die Menge des ausfallenden Kristallproduktes herabsetzt oder ein Auskristallisieren überhaupt verhindert. Bei Cerovalerat, -capronat und -heptylat wurde in der Eprouvette, quantitativ vergleichend, die Löslichkeit in Wasser und in dem als Reagens gebrauchten 20%igen Ceronitrat untersucht. Es ergab sich ein deutlich größeres Lösungsvermögen der Ceronitratlösung gegenüber reinem Wasser. Bei den Säuren mit weniger C-Atomen tritt diese Wirkung noch viel stärker hervor. Die Reaktion wird daher am besten parallel mit zwei bis drei Abstufungen der Menge des Reagens vorgenommen, besonders wenn man keine Anhaltspunkte besitzt, in welcher Konzentration die Säuren vorliegen dürften.

Nach längstens 30 bis 40 Stunden (bei den einzelnen Säuren verschieden) war das Ende der Kristallbildung erreicht. Es empfiehlt sich auch wiederholte Beobachtung nach kürzeren Zeitabschnitten, da dann wertvolle Anhaltspunkte über die Kristallformen, die später oft durch Aggregatbildung verwischt werden (Ceroformiat!), gewonnen werden können. Mit Ausnahme von Capronat, Heptylat und Caprylat ist es unbedingt nötig, die Reaktionen unter dem Deckglas auszuführen, da sonst meist nur vollständig undurchsichtige, zur Erkennung unbrauchbare Kristallaggregate entstehen. Bei Heptylat und Caprylat und bei den stärkeren Verdünnungen von Capronat ist es ziemlich gleichgültig, ob man mit oder ohne Deckglas arbeitet.

n- und i-Capronat, Heptylat und Caprylat kristallisieren am besten in der feuchten Kammer; die Salze der anderen (niedrigeren) Säuren nur beim Eintrocknen des Reaktionstropfens. Um das Ceroformiat in möglichst eindeutigen Formen zu erhalten, empfiehlt es sich, zuerst in der feuchten Kammer auskristallisieren zu lassen und dann trocken zu stellen: es fällt der Rest des Ceroformiats aus. Diese Angaben, die für Konzentration von 1 : 25 oder 1 : 100 bis zur Empfindlichkeitsgrenze gelten und aus oft wiederholten Beobachtungen gewonnen wurden, leiten sich von folgender allgemeiner Regel ab: Sind die Salze in einer Menge vorhanden, daß das Reaktionsprodukt vom Flüssigkeitstropfen nicht in Lösung

gehalten werden kann, so empfiehlt sich die Verwendung der dunstgesättigten Kammer. Dies gilt vom Ceroformiat (bis etwa 1 : 100) und von Capronat, Heptylat und Caprylat. Ist ein Abdunsten des Lösungstropfens erforderlich wegen der leichten Löslichkeit des Reaktionsproduktes, so geschieht dies am besten unter dem Glassturz, da dies ein zu rasches, auf die Kristallform sich ungünstig auswirkendes Abdunsten verhindert.

Die Kristallformen der Cerosalze zeigen eine sehr große, von oft unbeherrschbaren Faktoren abhängige Variabilität. So scheint sich z. B. beim Ceroformiat eine weitgehende Abhängigkeit der Kristallform von der Temperatur geltend zu machen.

Mit den freien Säuren war mit Ceronitrat als Reagens keine Salzbildung zu erreichen. BEHRENS verwendet Magnesiumoxyd zur Abstumpfung.

Neben den Cerosalzen der aliphatischen Säuren entsteht bei der Umsetzung auch Natriumnitrat, bezw. Ammonnitrat, die beide sehr leicht wasserlöslich sind, beim Verdunsten des Lösungstropfens aber auskristallisieren. $NaNO_3$ zeigt sehr charakteristische, im Umriß vier- oder sechsseitige Kristalle (rhombische Blättchen oder ganz kurze sechsseitige Prismen, aus Alkohol kleine Rhomboeder), die im Polarisationsmikroskop schiefe Auslöschung und sehr lebhafte Interferenzfarben zeigen, und sich so bereits auf Grund ihrer kristallographischen und kristalloptischen Merkmale scharf von den Cerosalzen unterscheiden, die alle gerade Auslöschung zeigen und nie in den Kristallformen des Natriumnitrats kristallisieren. Sehr charakteristisch ist weiters die vollständige Unlöslichkeit in Alkohol, wodurch eine sofortige Unterscheidung von Ceropropionat, -butyrat und -valerat ermöglicht wird. (Nur diese Salze wären noch eventuell mit Natriumnitratkristallen zu verwechseln.)

Etwas schwieriger ist die Unterscheidung der Ammonnitratkristalle: dünne, lang trapezförmige und rechteckige oder rhombische Kristalle, oft auch von ganz unregelmäßiger Gestalt, gerade Auslöschung, meist lebhafte Interferenzfarben, in Alkohol und Wasser leicht löslich. Leicht ist die Unterscheidung, wenn das Ammonnitrat in unregelmäßig begrenzten Formen vorliegt, was sehr oft vorkommt. Immer anwendbar ist folgendes Unterscheidungsprinzip: Die Formen des Ammonnitrats kristallisieren meist einzeln aus, nie aber in radiär ausstrahlenden Aggregaten, während dies bei den in Frage kommenden Cerosalzen (Propionat, Butyrat, Valerat) immer der Fall ist.

C e r o f o r m i a t (Abb. 1). Ceronitrat stellt das beste bekannte Reagens auf Ameisensäure dar, das ganz eindeutige Resultate gibt. Alle Versuche, Ameisensäure im pflanzlichen Gewebe oder im Preßsaft auf Grund einer Reduktionswirkung erschließen zu wollen,

sind, wie von MOLISCH[4]) eindeutig gezeigt werden konnte, nichtssagend.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß die bisherigen Literaturangaben über das Ceroformiat unvollständig sind und — handelt es sich um die Unterscheidung von Ameisensäure von anderen aliphatischen Säuren — zu sehr zweifelhaften Ergebnissen führen können.

Die Mannigfaltigkeit der Formen wird mit den bei MOLISCH und bei BEHRENS angeführten bei weitem nicht erschöpft: Regelmäßige Pentagondodekaeder (30 bis 70 μ), scheibenförmige, radialfaserige Formen sowie alle Übergänge dazwischen, Pentagondodekaeder mit abgeschrägten Kanten, regelmäßige, den Pentagondodekaedern entsprechende Formen mit sechs-, sieben- oder achtseitigen Flächen. Die Pentagondodekaeder sind zuerst klar, werden aber oft später durch Anwachsen von Kriställchen undurchsichtig, bis es schließlich zur Bildung von stachelkugeligen Aggregaten kommt. Von den radialfaserigen Rosetten und den Pentagondodekaedern finden sich alle Übergänge zu Kristallaggregaten, die aus langen, quadratischen, gerade abgeschnittenen Prismen zusammengesetzt sind. Diese treten auch in verschiedener Größe einzeln oder auch in fiederigen Aggregaten auf. Seltener sind etwa 5 bis 10 μ große Wetzsteinformen und keilförmige Kristalle. Es lassen sich also drei Grundtypen unterscheiden: Pentagondodekaeder, radialfaserige Rosetten und vierseitige, quadratische, gerade abgeschnittene lange Prismen; alle drei Formen aber sind durch eine lückenlose Reihe von Übergangsformen verbunden. Blättrige und flügelartige Kristalle fehlen vollständig. Bei höherer Konzentration (1 : 25 bis 1 : 200) herrschen oft die prismatischen Formen vor. In Konzentrationen von 1 : 200 bis 1 : 1000 und darüber treten meist Pentagondodekaeder und radialfaserige Formen auf. Ein schnelleres Auskristallisieren scheint die Bildung der prismatischen Formen zu begünstigen. Damit stünde die Beobachtung im Einklang, daß bei der Ausführung der Reaktion in den warmen Sommermonaten im Gegensatz zur kalten Jahreszeit Pentagondodekaeder nur äußerst selten waren. Erwärmen beschleunigt die Reaktion, weshalb auch BEHRENS vorsichtiges Erwärmen auf 50 bis 60° empfiehlt.

[4]) Mikrochemie der Pflanze. Jena 1923.

Ceroformiat ist sowohl in Wasser als auch in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich.

Da die Begriffe „leicht löslich", „schwer löslich", „unlöslich" usw. relative sind, sei gleich hier eingangs festgestellt, in welcher Bedeutung die Begriffe gebraucht werden. Der Eindruck, der sich dem Beobachter unter dem Mikroskop bietet, beim Versuch, die Löslichkeit irgendwelcher Kristalle zu bestimmen, ist der einer größeren oder geringeren Lösungsgeschwindigkeit, bezw. der der Unlöslichkeit. Um vergleichbare, möglichst eindeutige Resultate zu gewinnen, wurden immer drei bis vier Tropfen Lösungsmittel verwendet. So werden im folgenden vier Stufen unterschieden: „unlöslich": auch nach mehreren Minuten kein Abschmelzen zu beobachten; „schwer löslich": erst nach drei bis vier Minuten eine Auflösung zu konstatieren; „leicht löslich": Abschmelzen der Kristalle (im allgemeinen beziehen sich die Angaben auf Kristalle von 30 bis 100 μ) deutlich verfolgbar; „sehr leicht löslich": Kristalle in wenigen Sekunden aufgelöst.

Die Reaktionen wurden am Objektträger unter dem Deckglas einen Tag lang stehengelassen; nur bei hohen Konzentrationen empfiehlt sich die Anwendung der feuchten Kammer. Ist Formiat in sehr geringer, gerade noch greifbarer Menge vorhanden, so empfiehlt es sich, ein bis zwei Tage lang trocken stehenzulassen, da die Kristallisation recht langsam erfolgt.

Im übrigen gelten alle Vorschriften, die schon im allgemeinen Teil ausgeführt wurden.

Die Erfassungsgrenze liegt optimal bei etwa 1 : 6000 (6 bis 7 γ). An dieser äußersten Grenze zeigt sich aber die Reaktion sehr unbeherrschbar. Sicher nachweisbar bis etwa 1 : 3000 (13 bis 14 γ).

Ceroazetat kristallisiert meist in radialfaserigen Gebilden mit entweder regelmäßigem oder zerfasertem Rand und in rosettenartigen Aggregaten aus mehr minder deutlich ausgeprägten, flachen, seltener dicken Kristallen. Die flachen radialfaserigen Formen unterscheiden sich oft in ihrem Lichtbrechungsvermögen kaum von Wasser und sind im gewöhnlichen Licht nur schwer zu erkennen. Im polarisierten Licht zeigen alle Formen prachtvolle Interferenzfarben und gerade Auslöschung, bezw. gerades Auslöschungskreuz. Vereinzelt finden sich auch Wetzsteinformen.

In Wasser sind die Kristalle leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Diese Löslichkeitsverhältnisse unterscheiden das Ceroazetat eindeutig von allen anderen Cerosalzen. Auch schon im Habitus vom Ceroformiat mit einiger Übung eindeutig zu unterscheiden.

Das Ceroazetat kristallisiert nur äußerst langsam aus. Es ist nötig, ein bis zwei Tage trocken stehenzulassen.

Die Erfassungsgrenze liegt bei 1 : 1000. Aber schon in der Konzentration von 1 : 500 (80 γ) ist die Reaktion recht launisch.

Ebenso wie sich das Ceroazetat sowohl durch seine kristallographischen und noch mehr durch seine Löslichkeitsverhältnisse vom Ceroformiat unterscheidet, so unterscheidet es sich auch deutlich von den nächsthöheren, homologen Säuren: Propion-, n- und i-Butter-, n- und i-Valeriansäure, die zusammen eine ziemlich einheitliche Gruppe bilden.

Ceropropionat (Abb. 2) zeigt eine recht große Mannigfaltigkeit der Kristallformen: in höheren Konzentrationen herrschen mehr oder minder dicke prismatische Formen vor, meist in rosettenförmigen Aggregaten, weiters radialfaserige Formen, am geraden Auslöschungskreuz kenntlich; bei niederer Konzentration fallen meist kugelige Büschelaggregate aus. Gerade Auslöschungsrichtung der Prismen.

Ebenso wie bei Butter- und Valeriansäure bilden sich die Kristalle am besten nach ein- bis zweitägigem Stehen.

Die äußerste Erfassungsgrenze, die aber nicht immer erreicht wird, ist 1 : 500 (80 γ). In Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol etwas weniger leicht.

Vom Ceropropionat nicht zu unterscheiden sind die Cersalze der n- und i-Buttersäure. Es herrschen lange, dünne, prismatische, meist schief abgeschnittene Kristalle vor. Fast nie einzeln, sondern in mehr oder minder großer Zahl, von einem Zentrum ausstrahlende Aggregate bildend. Es finden sich alle Übergänge von aus großen Prismen gebildeten Aggregaten bis zu feinstrahligen Formen. Auffallend ist die Tatsache, daß in allen Versuchen mit i-Butyrat die sonst von der Ameisensäure bis Valeriansäure ständig vorkommenden kreisrunden, radialfaserigen Formen nie zu sehen waren.

Die Erfassungsgrenze liegt bei den Butyraten bei 1 : 250 bis 1 : 300 (130 bis 160 γ).

In Wasser sind die Salze sehr leicht löslich, ebenso in Alkohol.

Die Cersalze der n- und i-Valeriansäure (Abb. 3) deuten in Form und Habitus schon den Übergang zu Formen an, wie sie sich bei n- und i-Capron-, Heptyl- und Caprylsäure vorfinden Besonders beim i-Cerovalerat wird dies deutlich, wo neben großen

radiären Kristallaggregaten mit gut ausgebildeten Einzelkristallen (diese Aggregate sind aber selten) auch kleine zerfaserte Sphärite vorkommen. Der Habitus dieser sphäritischen Aggregate ist aber schon ein ganz anderer, als etwa beim Butyrat oder gar beim Formiat. Noch mehr Ähnlichkeit mit den höheren Cersalzen zeigt das n-Cerovalerat. Große, radiäre Aggregate mit scharf ausgeprägten Einzelkristallen wurden hier überhaupt nicht mehr beobachtet. Sowohl die Wasser- als auch die Alkohollöslichkeit hat gegen das Butyrat etwas abgenommen; n-Cerovalerat ist aber noch immer als leicht löslich zu bezeichnen. Die Erfassungsgrenze liegt etwa bei 1 : 700 (60 γ) für das n-Cersalz, bei 1 : 500 (80 γ) für das i-Cersalz.

Die Cersalze der n- und i-Capron-, Heptyl- und Caprylsäure sind untereinander nur schwer exakt zu unterscheiden, wie auch n- und i-Capronat von den valeriansauren Salzen kaum mit Bestimmtheit auseinandergehalten werden können. Den Typus stellen Aggregate dar aus dünnen, flügeligen oder blätterigen Kristallen, wie sie bei n-Capronsäure selten auftreten, bei Heptylsäure aber den durchschnittlichen Typus darstellen. Caprylat gibt meist nur amorphen Niederschlag. Die bestkenntlichsten Kristalle erhält man nach ein- bis zweitägigem Stehen in der feuchten Kammer. In Alkohol sind die Salze sehr schwer löslich: nur die Capronate sind etwas löslicher und deuten auch so wieder den Übergang zu den niedrigeren Säuren an. Auch die Wasserlöslichkeit nimmt mit steigender C-Zahl sehr stark ab. Während n- und i-Cerovalerat in Lösungen 1 : 100 noch nicht ausfallen, gibt n-Capronat in Lösungen bis 1 : 350, i-Capronat bis etwa 1 : 300, Heptylat bis 1 : 1000 und Caprylat bis 1 : 2000 einen sofortigen amorphen Niederschlag. In ihren Löslichkeitsverhältnissen zeigt also diese Gruppe Ähnlichkeit mit Ceroformiat. Eine Verwechslung ist aber ausgeschlossen. Der Habitus ist, wie leicht erkannt werden kann, ein gänzlich verschiedener.

n-Capronat. Neben büschelig-faserigen Sphäriten (im allgemeinen nicht größer als 20 bis 40 μ) findet man auch einzelne große Aggregate (bis 500 μ) aus blätterig-dünnen Kristallen (Grundform ist das Rechteck oder schwach schiefwinkelige Formen). Erfassungsgrenze 1 : 1200.

Diese letzteren, blätterig-flügeligen Aggregate herrschen bei

Heptylat (Abb. 4) vor; sehr verschiedene Größen. Erfassungsgrenze 1 : 2000 (20 γ).

Die büschelig-faserigen Sphärite, die beim Heptylat an Menge hinter den blätterigen Aggregaten zurückstehen, finden sich beim i-Capronat fast ausschließlich. Erfassungsgrenze 1 : 800 (50 γ).

Caprylat gibt meist nur amorphen Niederschlag. Erfassungsgrenze 1 : 4000 (10 γ).

Cerolaktat. Es waren nur ganz selten rosettenartige Kristallaggregate (in Wasser sehr leicht löslich) zu erhalten, die zeigen, daß das Cerolaktat sich etwa dem Typ des Propionates anschließt.

Als Gesamtresultat ergibt sich also: Löslichkeitskurven und Erfassungsgrenzen der Salze entsprechen einander ziemlich weitgehend. Das Maximum der Löslichkeit liegt bei Buttersäure, während sie sowohl gegen die Ameisensäure als auch gegen die Caprylsäure hin abnimmt. In der Wasserlöslichkeit tritt die plötzliche Änderung zwischen Formiat und Azetat noch schärfer hervor als zwischen n-Valerat und n-Capronat. Die entsprechenden auffallenden Änderungen der Alkohollöslichkeit liegen zwischen Azetat und Propionat einerseits und Valerat und Capronat anderseits (letzteres weniger ausgeprägt).

Diese Löslichkeitsverhältnisse, im Verein mit den kristallographischen Eigenschaften, erlauben den eindeutigen Nachweis von vier Gruppen: 1. Ameisensäure, 2. Essigsäure, 3. Propion-, n- und i-Buttersäure, 4. n- und i-Capron-, Heptyl- und Caprylsäure. n- und i-Valeriansäure stehen in der Mitte zwischen Gruppe 3 und 4.

Nachdem die Nachweismöglichkeiten der einzelnen Säuren untersucht waren, wurde die Unterscheidung von Säuren nebeneinander im Gemisch versucht. Die Prüfung erfolgte in einer großen Reihe von Versuchen, wo besonders die wichtigste Frage, der Nachweis der Ameisensäure neben anderen Säuren, berücksichtigt wurde. In allen möglichen Konzentrationsstufen und gegenseitigen Mengenverhältnissen wurden je zwei Säuren als Cerosalze nebeneinander ausgefällt. Es fand nie eine Änderung in der Kristallform über die an und für

sich sehr weite Variationsbreite hinaus statt. Auch eine deutliche Verminderung in der Menge des Kristallproduktes trat nie ein. Die einzelnen Säuregruppen waren ohne Schwierigkeit nebeneinander nachzuweisen.

Auf Grund der Ergebnisse der Versuche mit je zwei Säuren wurde davon abgesehen, drei oder vier Säuren im Gemisch zu untersuchen: eine Störung war nicht zu erwarten.

Ganz ähnlich wie Cer reagieren zwei andere seltene Erden: Lanthan und Didym[5]). Als Reagens wurden die Nitrate verwendet. Sehr gut geeignet sind beide Salze zum Nachweis von Ameisensäure. Es bilden sich dem Cerosalz ganz ähnliche Formen — hauptsächlich die so charakteristischen Pentagondodekaeder; die Empfindlichkeit ist allerdings etwas geringer als die des Cersalzes. Auch die Salze der höheren Fettsäuren verhalten sich analog.

2. Zirkonsalze.

Nachdem sich die Eignung von Cer, Lanthan und Didym zum Nachweis von flüchtigen Fettsäuren — vor allem der Ameisensäure — erwiesen hatte, wurden auch die im periodischen System benachbart stehenden Elemente Zirkon und Thorium untersucht.

Als Reagens wurde Zirkonnitrat $Zr(NO_3)_4$ verwendet. In Wasser ist es leicht löslich, weniger leicht in Alkohol. Im Gegensatz zum Ceronitrat ist es aber nicht hygroskopisch, sondern fällt als glasige Masse oder in Form kleiner rhombischer Kriställchen aus.

Mit freier Capron-, Heptyl- und Caprylsäure wurden sofort auftretende Niederschläge erhalten. Die Empfindlichkeitsgrenze steigt von 1 : 150 bei n-Capronsäure, über 1 : 250 bei Heptylsäure bis 1 : 400 bei Caprylsäure. Valeriansäure und die niedrigeren Säuren (in der Konzentration 1 : 100) geben keine Niederschläge mehr. Alle Fällungen sind amorph und zeigen keinerlei Unterschiede.

Eigentlich ebenso unbrauchbar sind die Umsetzungen des Zirkonnitrats mit den Salzen der flüchtigen Säuren. Die Erfassungsgrenzen sind zwar für alle Säuren bedeutend höher. Die Grenze liegt beim Formiat etwa bei 1 : 100, fällt dann bis zum Propionat

[5]) Die Untersuchung dieser beiden Salze hat Herr Dr. N. Kemperling durchgeführt.

(1 : 50), um mit den höheren Säuren wieder anzusteigen bis 1 : 4000 bei Heptylsäure. Graphisch dargestellt, ergibt sich für die Erfassungsgrenzen eine ähnliche Kurve wie bei den Cerosalzen. Die Niederschläge sind aber stets amorph und daher ist die Reaktion unbrauchbar. Auch bei längerem Stehen (zwei Tage) in der feuchten Kammer bilden sich nie Kristalle oder Kristallaggregate. Die Methode des langsamen Eintrocknens (mit oder ohne Deckglas) wurde bei Konzentrationen, die eben noch einen schwachen sofortigen Niederschlag geben, oder schon über diesen Konzentrationen hinaus liegen, versucht: Vollständig negatives Ergebnis, nie Kristalle.

Die Zahlen über die Empfindlichkeitsgrenzen geben zugleich auch eine Übersicht über die Wasserlöslichkeit. Die Alkohollöslichkeit steigt etwas mit zunehmender C-Zahl. Formiat und die nächsthöheren sind unlöslich, die Salze der Capron-, Heptyl- und Caprylsäure nur sehr schwer löslich.

3. Thoriumsalze.

Zirkonnitrat hatte sich völlig unbrauchbar erwiesen. Bessere Resultate gab Thorium (Tabelle 2).

Als Reagens wurde, wie bei Zirkon und Cer, das Nitrat $Th(NO_3)_4$ verwendet, in einer Verdünnung 1 : 5.

Von den freien Säuren geben n-Valeriansäure bis über 1 : 100, n-Capronsäure bis zu 1 : 1000, Heptylsäure bis zu 1 : 2500, Caprylbis zu 1 : 5000, i-Valeriansäure bis zu 1 : 100 und i-Capronsäure bis 1 : 700 bis 1 : 800 einen sofort auftretenden, amorphen Niederschlag. Freie Buttersäure und die niedrigeren Säuren werden in Konzentrationen 1 : 100 nicht mehr als Salze ausgefällt.

Ein ganz entsprechendes Verhalten zeigen die fettsauren Salze von der Buttersäure aufwärts. n-buttersaure Salze geben noch in einer Verdünnung von 1 : 1000 sofortige Fällung, i-buttersaure Salze bis 1 : 800, eine ähnliche Empfindlichkeitsgrenze zeigt i-Valeriansäure (1 : 1000), n-Valerat ist bis 1 : 1600, n-Capronat bis 1 : 2000, i-Capronat bis 1 : 1700 und Heptylat bis 1 : 5000 fällbar, ähnlich das Caprylat. Alle diese Niederschläge sind amorph und nicht voneinander zu unterscheiden. Ein großer Überschuß des Reagens hindert die Fällung.

Recht gut brauchbar aber ist Thoriumnitrat zum Nachweis von

Ameisensäure, Essigsäure und Milchsäure; allerdings nur zum Nachweis von Salzen, nicht aber von freien Säuren.

Thoriumnitrat ist bei weitem nicht so hygroskopisch wie das Ceronitrat. Es kristallisiert aus wässeriger Lösung, an der Luft stehend, aus, löst sich aber schon beim Anhauchen. Auch in Alkohol ist die Löslichkeit sehr groß. Thoriumnitrat kristallisiert in sehr mannigfachen Formen: in der Größe sehr verschiedene, im Umriß rhombische Kristalle (meist pyramidenförmig), oft verzerrt; weiters: im Umriß ganz unregelmäßige Formen und schließlich habituell sehr verschiedene, ästige Kristallaggregate. Charakteristisch sind die lebhaften Interferenzfarben und die Löslichkeitsverhältnisse.

Ebenso wie bei Cer und Zirkon ist die Empfindlichkeit der Reaktionen ganz außerordentlich von der Menge des Reagens abhängig. Ein größerer Überschuß verhindert die Kristallbildung. Die Salze der höheren Säuren sind im Reagens deutlich leichter löslich als im Wasser. Auch bei Ameisensäure, Milchsäure, Essigsäure und Propionsäure drückt ein Überschuß von Reagens die Erfassungsgrenze stark herunter, teils dadurch, daß die Kristalle des Reaktionsproduktes durch das überschüssige Reagens verdeckt werden, hauptsächlich aber dadurch, daß die Größe der Kristalle des Reaktionsproduktes geringer wird, bis sich schließlich bloß eine amorphe Kruste bildet oder ein Kristallisieren überhaupt verhindert wird. Es empfiehlt sich daher — wie beim Cer — die Reaktion immer parallel mit drei bis vier Abstufungen der Menge des Reagens durchzuführen.

Die Thoriumsalze der höheren Säuren fallen sofort amorph aus, Kristalle der Salze von Ameisen-, Essig-, Propion- und Milchsäure bilden sich bei gewöhnlicher Temperatur erst beim Eintrocknen des Lösungstropfens. Die Umsetzungen vollziehen sich aber bedeutend schneller beim Erhitzen auf 70 bis 90°, bei Azetat und Propionat fällt dann das Reaktionsprodukt im Lösungstropfen sofort aus. Auch in diesem Fall aber stört ein Überschuß des Reagens sehr empfindlich.

Bei den höheren Säuren (Buttersäure bis Caprylsäure) wurde auch (in den verschiedensten Konzentrationen) versucht, durch längeres Stehen in der feuchten Kammer Kristallbildung zu erreichen — etwa wie bei den Cerosalzen der höheren Säuren. Das

Ergebnis war negativ. Nur ganz selten traten am Rand des Lösungstropfens, wenn dieser ganz wenig eingetrocknet war, kugelbüschelige Aggregate auf, die aber bei den einzelnen Säuren nicht zu unterscheiden waren.

Zum Nachweis von Formiat und Laktat, der bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt wird, ist es nötig, bis zur Trockene abzudunsten, was möglichst langsam (unter der Glasglocke) geschehen soll. Zum Nachweis von Azetat und Propionat ist es nötig, den Lösungstropfen auf den Objektträger ohne Deckglas vorsichtig auf 70 bis 90° zu erhitzen. Erhitzt man schnell auf eine zu hohe Temperatur, so fällt das Reaktionsprodukt in Form kleiner, undeutlich ausgebildeter Kristalle aus.

Thoriumformiat (Abb. 5) kristallisiert in außerordentlich charakteristischen Kristallformen: scharfkantig begrenzte, im Umriß quadratische, rechteckige, seltener rhombische, trapezförmige oder vieleckige, flache Kristalle — oft mit Andeutungen von Pyramidenflächen — bilden die Hauptmasse. Von diesen mehr oder minder flachen Kristallen finden sich alle Übergänge zu Würfel- und Pyramidenformen, oft mit abgeschrägten Ecken und Kanten. Durchschnittliche Größe 20 bis 50 μ. Unter gekreuzten Nikols keine Aufhellung: einfach brechend. In sehr niederer, gerade noch faßbarer Verdünnung (etwa 1 : 1000 bis etwa 1 : 1400) treten an Stelle der beschriebenen Formen kreisrunde Kristallaggregate auf (Sphäritstruktur), die meist am Rand des Lösungstropfens auskristallisieren. Charakteristisch (gegenüber dem Laktat) ist, daß auch diese Rosetten unter gekreuzten Nikols nie Aufhellung zeigen. In sehr hohen Konzentrationen (über 1 : 100) bilden sich auch radiäre Aggregate aus langgestreckten, sehr regelmäßig ausgebildeten, gerade abgeschnittenen, dicken Prismen.

Die Erfassungsgrenze liegt etwa bei 1 : 1200 bis 1 : 1400 (30 bis 33 γ). In Wasser leicht löslich. In Alkohol unlöslich. Auffallend ist die bei längerer Einwirkung von Alkohol auftretende Bräunung der Thoriumformiatkristalle.

Thoriumazetat (Abb. 6). Nicht so leicht wie beim Thoriumformiat sind (bei gewöhnlicher Temperatur) Kristalle von Thoriumazetat zu erhalten. Meist fällt dieses Salz in krustigen, unkenntlichen Massen, seltener treten Kristalle auf. Diese sind

sehr klein (3 bis 5 μ). Die Grundform, die nur selten deutlich ausgebildet wird, ist der Quader, meist sind es flache Kristalle Der Umriß viel weniger scharf als beim Thoriumformiat. Fast immer liegen die Kristalle bloß am Rand des eingetrockneten Lösungstropfens. Die Unterscheidung gegenüber dem Formiat liegt einzig in der Größenverschiedenheit. Es muß aber betont werden, daß mitunter auch bei den Thoriumformiatkristallen ähnliche kleine Formen vorkommen, so daß jedenfalls das Thoriumsalz (bei gewöhnlicher Temperatur) zum Nachweis von Azetaten ungeeignet ist.

Beim Erhitzen aber tritt momentane Kristallbildung bis zu einer Verdünnung von 1 : 400 ein. Die Kristalle zeigen dieselbe Grundform wie die bei gewöhnlicher Temperatur auftretenden: Quader oder kurze Prismen, aber im Gegensatz zu diesen eine scharf ausgeprägte, regelmäßige Kristallform, oft auch prachtvolle, sechsstrahlige Sterne. Die Größe ist recht einheitlich, durchschnittlich etwa 5 bis 10 μ. Die Kristalle sind in Wasser und Alkohol unlöslich und erweisen sich als einfachbrechend.

Thoriumformiatkristalle (die in der Form vom Azetat nicht zu unterscheiden wären) entstehen auch beim Erhitzen des Reaktionstropfens wegen ihrer leichten Wasserlöslichkeit (Unterschied von Thoriumazetat!) erst nach vollständigem Eintrocknen.

Thoriumpropionat. Thoriumpropionat gibt beim Erhitzen eine amorphe Fällung oder einzelne Aggregate (besonders in höheren Konzentrationen), deren Grundform das (verschieden lange) Prisma, nicht aber der Quader ist. Bei gewöhnlicher Temperatur büschelig-ästige Formen nur in Konzentrationen höher als 1 : 100. Meist sind es kugelbüschelige Aggregate von ganz ähnlichem Habitus, wie sie unter Umständen (allerdings ganz selten und nur in der feuchten Kammer) bei höheren Säuren auftreten können. In Alkohol nur schwer löslich. Nicht viel verschieden davon ist auch die Alkohollöslichkeit der Thoriumsalze der höheren Säuren.

Thoriumlaktat (Abb. 7). Ganz eindeutig gelingt der Nachweis von Laktaten bis zu einer Erfassungsgrenze von 1 : 400. Thoriumlaktat kristallisiert in habituell ganz einheitlichen, lediglich in der Größe differierenden kreisrunden, flachen Rosettenformen, die bei gewöhnlicher Beleuchtung im Mikroskop leicht zu

übersehen sind, die aber im polarisierten Licht mit prachtvollem, geradem Auslöschungskreuz aufscheinen. In Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol vollständig unlöslich.

Von den bei Formiaten in starker Verdünnung auftretenden Rosetten unterscheiden sich die Formen des Laktats dadurch, daß sie immer, auch wenn sie bedeutend kleiner sind als die des Formiats, Doppelbrechung zeigen.

Thoriumnitrat kommt also für den Nachweis von Ameisensäure, Essigsäure und Milchsäure sowie für den eventuellen Gruppennachweis der höheren Säuren in Betracht.

Es war nun nur noch zu prüfen, ob, bezw. inwieweit andere Säuren den Nachweis von Formiat, Azetat und Laktat stören könnten. Für diesen Zweck wurde versucht, Ameisensäure und die anderen Säuren in mehreren Konzentrationsstufen neben den Salzen der anderen Säuren (die auch wieder in mehreren Abstufungen beigegeben wurden) nachzuweisen. Für die Reaktionen bei normaler Temperatur ergaben sich folgende Resultate:

Propionate und die Salze der höheren Säuren stören nicht, falls sie nicht in so großen Konzentrationen vorhanden sind, daß ihr Niederschlag alles verdeckt. Dagegen zeigte es sich, daß der Nachweis von Ameisensäure in Gegenwart von Essigsäure und Milchsäure überhaupt nicht gelingt. Bei Milchsäure tritt starke Störung durch Essigsäure ein, eine schwächere, die sich in einer Verringerung der Menge des Kristallproduktes geltend macht, auch durch Ameisensäure.

Die letzten Ergebnisse beeinträchtigen also die Brauchbarkeit des Thoriumnitrats als Reagens auf Ameisensäure und Milchsäure.

Was den Nachweis von Essigsäure in der Hitze betrifft, werden weder durch Formiat noch durch Laktat Hemmungen geschaffen. Propionate und Salze höherer Säuren stören nur, wenn ein sehr reichlicher Niederschlag entsteht.

4. Quecksilbersalze.

Die Angaben bei BEHRENS-KLEY ließen diese Salze als recht brauchbar erscheinen, aber schon die ersten orientierenden Versuche zeigten, daß diese Angaben einer Überprüfung und eines Ausbaues bedurften.

Die Reaktionen werden am Objektträger bei Zimmertemperatur ohne Deckglas durchgeführt. Die Mercurosalze (Tabelle 3 und 4) sind mehr oder weniger wasserunlöslich und fallen sofort im Lösungstropfen aus. Kristalle, die erst beim Abdunsten des Reaktionstropfen entstehen, dürfen nicht berücksichtigt werden. Zur Durchführung der Reaktion empfiehlt sich die Verwendung von festem Mercuronitrat. Andere Mercurosalze kommen nicht in Betracht. Man zerdrückt einen Splitter von einem Kristall des Reagens auf dem Objektträger zu einem nicht allzu feinen Pulver und setzt seitlich den Flüssigkeitstropfen zu, der auf die Anwesenheit von Säuren geprüft werden soll. Es entsteht ein Konzentrationsgefälle des sich lösenden Reagens, was eine bessere Kristallausbildung bedingt, als wenn das Reagens im Tropfen ganz gleichmäßig verteilt ist. Darin liegt auch der Vorteil der Verwendung von festem Reagens gegenüber flüssigem. Sehr wichtig ist die Korngröße des verwendeten Reagens für den Ausfall der Reaktion: sie darf weder zu groß noch zu klein sein, sonst versagt die Reaktion in stärkerer Verdünnung ganz oder das Reaktionsprodukt kristallisiert nur in sehr geringer Menge aus. Beim Eintragen des festen Reagens in eine Lösung der Salze oder auch in einen Tropfen destillierten Wassers ist fast immer in der Umgebung der sich lösenden Mercuronitratkörner ein Auftreten von Kristallen zu beobachten, die mit den Mercurosalzen der Fettsäuren nichts zu tun haben. (Es handelt sich wohl um die Bildung des basischen Salzes $Hg_2(OH)(NO_3)$.) Es sind kleine (10 bis 20 μ), außerordentlich stark lichtbrechende, meist kurze, selten lange Prismen oder flache Kristalle von rechteckigem, trapezförmigem, sechs- oder achtseitigem Umriß. Mit einiger Übung sind diese Formen schon auf den ersten Blick von allen Hg-Salzen der flüchtigen Säuren zu unterscheiden.

Allgemein gilt für die Salze aller Säuren: Fast immer zeigt sich eine große Variabilität der Kristallformen. Die Hg-Salze der einzelnen Säuren sind in ihrer typischen Ausbildung sehr deutlich

voneinander verschieden und zur Erkennung sehr geeignet. Daneben aber gibt es immer auch Kristallformen (in allen Übergängen zu den typischen), die nicht charakteristisch sind, sondern bei verschiedenen Säuren in ganz ähnlicher Form auftreten. Es ist auch selten möglich, eine sichere und eindeutige Diagnose zu stellen auf Grund nur eines Kristalls oder Kristallaggregates; dazu ist wohl immer eine größere Anzahl nötig oder, anders ausgedrückt: man muß den Typus des ganzen Präparates berücksichtigen. Ebenso wie in sehr geringer Konzentration, die eben an der Erfassungsgrenze liegt oder wenig darüber, selten typische Kristalle entstehen, ebenso auch in zu hohen Konzentrationen, wenn die Masse des entstehenden Kristallproduktes für den Raum des Lösungstropfens verhältnismäßig zu groß ist.

Mercuroformiat (Abb. 8). Für das Hg-Formiat sind bis über 200 μ große Kristallaggregate aus dünnen, meist rechteckigen Einzelkristallen sehr charakteristisch. Das Typische liegt darin, daß die Anordnung der einzelnen Kristalle im Aggregat fast ausschließlich nur nach zwei aufeinander etwa senkrechten Richtungen erfolgt, was einen ganz eigenartigen, bei keinem anderen Mercurosalz wiederkehrenden Typus ergibt. Daneben auch Aggregate von mehr blättrig zusammengesetztem Habitus, die nicht besonders charakteristisch sind. Die Formen, die Behrens-Kley abbildet, sind ganz und gar uncharakteristisch und unbrauchbar zu einer sicheren Unterscheidung des Formiats vom Azetat. Die einzelnen Kristalle der Aggregate zeigen schiefe Auslöschung (nach der Diagonale).

Neben der Bildung der Kristalle von Hg-Formiat zeigt sich eine Reduktion zum metallischen Quecksilber, das im Mikroskop in kleinen (1 bis 2 μ), schwarzen Tröpfchen erscheint.

Die Erfassungsgrenze liegt bei 1 : 130 (300 γ). Reduktion zeigt sich auch noch in stärkeren Verdünnungen.

Mercuroazetat (Abb. 9). Was von den Abbildungen bei Behrens vom Hg-Formiat gesagt wurde, gilt auch für das Hg-Azetat. Die abgebildeten Formen treten wohl häufig auf, sind aber ganz und gar uncharakteristisch.

Für das Hg-Azetat sind zweierlei Formen sehr typisch. Regelmäßig ausgebildete, sehr flache, sechsseitige Kristalle von sehr verschiedener Größe (im Mittel 30 bis 60 μ). Einzeln auftretend

sind die sechseckigen Formen ungemein charakteristisch. Meist aber tritt Aggregatbildung ein, bei der die Kristallform nicht mehr so deutlich zum Ausdruck kommt. Ein gewisser flügeliger Habitus ist aber auch dann noch charakteristisch. Allerdings ist oft die Unterscheidung von ähnlichen Formen von Hg-Formiat nur mit einiger Übung möglich. Daneben aber finden sich immer auch in niederen, eben noch erfaßbaren Konzentrationen kleine, kompakte (10 μ), im Umriß meist rhombische, seltener quadratische Pyramidenformen. Ähnliche Kristalle finden sich bei keinem anderen Mercurosalz. Die Auslöschungsrichtung ist, soweit sie an gut ausgebildeten Sechsecken festgestellt werden kann, parallel zu einer kürzeren, seltener zu einer längeren Kante.

Erfassungsgrenze 1 : 350 (115 γ).

Mercuropropionat (Abb. 10). Die einheitlichen Aggregate, in denen Hg-Propionat kristallisiert, sind von einem ganz anderen Typus als Formiat und Azetat. Während bei diesen flache Formen vorherrschen, fällt das Propionat in reich zusammengesetzten, bäumchenförmig verzweigten Büscheln. Die Einzelkristalle, aus denen sich die Büschel zusammensetzen, sind nicht immer deutlich ausgebildet. Es sind kleine, stabförmige, verschieden lange Prismen oder ähnliche spießartige Formen. Die Größe der Aggregate ist sehr verschieden, bis über 700 μ, meist etwa 200 bis 300 μ. Die Erfassungsgrenze liegt bei 1 : 400 (100 γ).

Mercurolaktat. Auch in hohen Konzentrationen bilden sich keine Kristalle von Hg-Laktat. Nur Reduktion, an den schwarzen Hg-Tröpfchen kenntlich.

n-Mercurobutyrat (Abb. 11). Hg-Butyrat ist ein typisches Beispiel dafür, daß es bei den Hg-Salzen nicht leicht, wenn nicht überhaupt unmöglich ist, an einem einzelnen Kristall oder Kristallaggregat eine Säure zu erkennen. Es sind entweder dünne, flache, wenig regelmäßig ausgebildete Einzelkristalle oder Aggregatbildungen, die aber nie, etwa wie das Azetat, flügeligen Habitus zeigen. Nur äußerst selten treten regelmäßig begrenzte Kristalle auf, die dann gerade abgeschnitten sind (nie die Sechseckform des Azetats). Der auffallendste habituelle Unterschied gegenüber dem Azetat, bei dem auch ähnliche Formen vorkommen können, liegt in der Größe der Aggregate, die beim n-Hg-Butyrat 30 μ kaum überschreitet, beim Azetat aber drei- bis vierfach größer

ist. Eine eindeutige Unterscheidung vom Azetat ist also durchaus möglich. Die Auslöschungsrichtung ist hier nur sehr schwer festzustellen, meist schief. Erfassungsgrenze 1 : 1000 (40 γ).

i-Mercurobutyrat (Abb. 12). i-Hg-Butyrat ist von allen anderen Salzen recht gut zu unterscheiden. Noch die weitestgehende Ähnlichkeit weist es mit dem n-Hg-Valerat auf. Doch ist unter dem Mikroskop schon bei schwacher Vergrößerung bereits im ersten Moment des Entstehens die Unterscheidung möglich: das n-Hg-Valerat hat einen mehr amorphen Habitus. Nach wenigen Minuten haben sich Aggregate gebildet, die durchschnittlich etwa doppelt so groß sind als die von n-Hg-Valerat. Aggregate von 200 bis 300 μ Größe sind recht häufig. Die Einzelkristalle, aus denen sich die Aggregate zusammensetzen, sind meist ziemlich unregelmäßig spießförmig ausgebildet. Die Formen erinnern mehr an die flachen Kristalle des n-Butyrats als an die stabförmigen Einzelkristalle des n-Valerats. Die Grundform, die nur ganz selten deutlich zur Ausbildung gelangt, ist das langgestreckte flache Sechseck. Erfassungsgrenze 1 : 700 (60 γ). Erkennungsgrenze 1 : : 300 bis 1 : 400.

n-Mercurovalerat (Abb. 13). Mit schwacher Vergrößerung betrachtet (90fach), gibt n-Hg-Valerat in den ersten Sekunden nach dem Entstehen der Kristalle im Lösungstropfen ein ähnliches Bild wie n-Hg-Butyrat: kleine, radiär gebaute Aggregate aus Kristallspießen. Die Kristalle werden rasch größer, so daß Aggregate bis 200 μ entstehen, im Mittel 50 bis 100 μ. Zur Bildung von dünnen, flachen Kristallen, wie sie bei n-Hg-Butyrat auftreten, kommt es nie. Die Einzelkristalle sind entweder spießförmig ausgebildet oder gleichmäßig dick, stabförmig (im letzteren Fall Enden gerade abgeschnitten, nie Andeutung der Sechseckform). Empfindlichkeitsgrenze 1 : 2000 (20 γ). Gut kenntliche Formen bis 1 : 500 (80 γ).

i-Mercurovalerat (Abb. 14). Ganz einzigartig ist die Entstehung der Kristalle: Im ersten Moment fallen nur büschelige Aggregate aus (30 bis 40 μ, einzeln auch bis 100 μ). Aber schon nach ganz kurzer Zeit bilden sich neue, habituell ganz anders gestaltete Aggregate. Die Grundform ist das kurze Rechteck, selten einzeln, meist in Aggregaten, oft in ganz eigenartiger Weise angeordnet, so daß eine Richtung im Aggregat zu erkennen ist, in

der die einzelnen Kristalle, mit ihren Längskanten angeordnet, liegen. Nach allen Seiten vollständig gleichmäßig ausgebildete Aggregate sind selten. Meist erweist sich eine Richtung als gefördert. Während sich diese Formen immer mehr und mehr ausbilden, verschwinden die erst entstandenen Büschel mehr oder minder vollständig.

Die Auslöschungsrichtung der Rechtecke ist kaum festzustellen, da jeder Einzelkristall im polarisierten Licht wie aus verschiedenen Teilen zusammengesetzt erscheint, die alle in verschiedener Richtung auslöschen. Diese Erscheinung kann zusammen mit den anderen Eigenschaften sogar als Charakteristikum des Hg-Valerats gelten. Die Erfassungsgrenze liegt bei 1 : 900 bis 1 : 1000 (40 γ).

Mercurosalze von n- und i-Capron- (Abb. 15), Heptyl- und Caprylsäure. Ganz verschieden von den Salzen der niederen Säuren sind die Formen, in denen n- und i-Capronat, Heptylat und Caprylat ausfallen. Der entstandene Niederschlag ist zum allergrößten Teil amorph, besonders bei Heptylat und Caprylat. Nach einiger Zeit bilden sich (bei Capronsäure leichter als bei Heptylsäure) Büschel aus feinen, peitschenförmigen Kristallen. Caprylsäure gibt keine derartigen Bildungen mehr. Charakteristisch ist die braune Färbung der Salze aller vier Säuren. Die Erfassungsgrenzen liegen zwischen 1 : 6000 und 1 : : 7000 (6 bis 7 γ). Eine Unterscheidung der vier Säuren ist unmöglich.

Die Tabelle gibt eine Übersicht über die Erfassungsgrenzen, die angeben, bis zu welcher Verdünnung überhaupt noch ein Kristallprodukt erhalten wird, gleichgültig, ob eindeutig erkennbar oder nicht. Die nebenstehenden Zahlen geben an, bis zu welcher Verdünnung annähernd noch gut kenntliche Kristalle entstehen (Erkennungsgrenze). Bei Formiat, Azetat und Propionat liegt diese nur wenig tiefer als die Erfassungsgrenze. Bei den Butyraten und Valeraten sinkt die Erkennungsgrenze etwa auf die Hälfte der Erfassungsgrenze. Bei den vier höchsten Säuren kann man von einer Erkennungsgrenze kaum mehr sprechen. Die Alkohollöslichkeit nimmt von den niederen Säuren, deren Hg-Salze in Alkohol unlöslich sind, gegen die höheren Säuren zu.

Nach den gewonnenen Ergebnissen lassen sich eindeutig acht Gruppen von Säuren un-

terscheiden: 1. Ameisensäure, 2. Essigsäure, 3. Propionsäure, 4. n-Buttersäure, 5. i-Buttersäure, 6. n-Valeriansäure, 7. i-Valeriansäure, 8. n- und i-Capron-, Heptyl- und Caprylsäure.

Auch aus den Lösungen der freien Säuren erhält man mit Mercuronitrat Fällungen der Mercurosalze:

Bei Capryl- und Heptylsäure liegt die Erfassungsgrenze der freien Säuren viel höher als die der Ammon- oder Na-Salze. Caprylsäure 1 : 30.000 (1 bis 2 γ), Heptylsäure 1 : 20.000 (2 γ). Die Erfassungsgrenze der freien n-Capronsäure ist etwa dieselbe, wie sie das Na-Salz zeigt: 1 : 7000 (5 bis 6 γ), der i-Capronsäure etwa 1 : 3000 (13 bis 14 γ). Auffallend ist, daß sich aus den freien Säuren besser ausgebildete Kristallaggregate bilden als bei der Reaktion mit den Salzen. Besonders bei der n-Capronsäure ist dies sehr auffallend. Die Aggregate zeigen weitgehende Ähnlichkeit mit den Spießaggregaten, wie sie mit n- und i-Butyrat (aus Salzen) entstehen. Auch die braune Tönung ist nicht so ausgeprägt wie bei den Formen aus Salzen. Freie n-Valeriansäure gibt bis zu 1 : 1000 (40 γ), i-Valeriansäure bis zu einer Verdünnung von 1 : 600 (60 bis 70 γ) noch Kristalle. Es bilden sich Kristallaggregate, die ganz denen gleichen, wie sie aus den entsprechenden valeriansauren Salzen entstehen. Auch bei der Buttersäure zeigte sich wieder, daß aus der freien Säure eigentlich viel prägnanter ausgebildete (aber deswegen nicht immer charakteristischere) Kristallformen entstehen als aus dem Natrium- oder Ammonsalz. n-Hg-Butyrat bildet sich in Kristallen aus, die denen aus dem Salz erhaltenen sehr ähnlich sind, aber besser ausgebildete Prismen zeigen. Erfassungsgrenze bei 1 : 350 (115 γ). Freie i-Buttersäure gibt sehr große (300 bis 400 μ) Aggregate aus langen, dünnen, vollständig geraden Spießen. Die Erfassungsgrenze liegt bereits etwas unter 1 : 100. Gleichfalls schon unter 1 : 100 liegt die Erfassungsgrenze für freie Propionsäure: sehr charakteristische, dicht verästelte Aggregate, die die einzelnen Kristalle kaum erkennen lassen. Ebenso geben freie Essigsäure und freie Ameisensäure Kristallfällungen, die sich aber in nichts mehr unterscheiden von den Kristallen, die aus den Ammonsalzen gewonnen wurden. Die Erfassungsgrenze liegt für Ameisensäure etwa bei 1 : 10 (4000 γ), bei Essigsäure etwas höher. Während also die höheren

Säuren noch in stärkerer Verdünnung als die Salze Fällungen geben, sinkt bei den niederen Säuren die Erkennungsgrenze tief unter die der Salze.

Erkennbar sind also, auch wenn man freie Säuren vorliegen hat, acht Gruppen: 1. Ameisensäure, 2. Essigsäure, 3. Propionsäure, 4. n-Buttersäure, 5. i-Buttersäure, 6. n-Valeriansäure, 7. i-Valeriansäure, 8. n- und i-Capron- (Heptyl- und Capryl-) Säure.

Die Mercurosalze der Fettsäuren erwiesen sich also als recht brauchbar zu ihrer Identifizierung, wenn die Säuren einzeln vorlagen. Praktisch wird es sich aber wohl oft um Gemenge von zwei oder drei Säuren handeln. Dann aber versagen die Hg-Salze vollständig.

In ausführlichen Versuchsreihen wurde jede Säure (als Ammon- oder Na-Salz) in zwei oder drei Konzentrationsstufen im Gemisch mit je einer anderen Säure untersucht. Die Störung zeigt sich entweder darin, daß das Hg-Salz überhaupt am Ausfallen gehindert wird (ganz selten) oder daß die Hg-Salze in mehr oder weniger stark veränderter Form kristallisieren. Höhere Konzentrationen bewirken eine amorphe Fällung oder eine Fällung in unkenntlichen, für alle Säuren fast gleichen büscheligen Aggregaten. Die Grenzkonzentrationen, bei denen die einzelnen Säuren gerade noch stören, liegen in allen Fällen weit über den entsprechenden Erfassungsgrenzen hinaus, meist zwischen 1 : 1000 und 1 : 4000. Es lassen sich nun durch entsprechende Abstufungen der beigemischten Mengen lückenlose Übergangsreihen erhalten, von amorphen oder vollständig unkenntlichen Formen bis zu den charakteristischen Kristallen. Betont muß werden, daß oft Kristallaggregate auftreten, die mit den Salzen von Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure oder Valeriansäure eine gewisse Ähnlichkeit haben, die zu Täuschungen Anlaß geben könnten, da die betreffende Säure, die vorgetäuscht wird, im Gemisch gar nicht vorhanden ist. Allerdings: den typischen Formen der einzelnen Hg-Salze gleichen diese Gebilde doch nie. Diese Beobachtungen zeigen aber, daß man auch in den Fällen, wo anscheinend nur

eine Säure vorhanden ist, bei der Beurteilung des Kristallproduktes sehr vorsichtig sein muß und die Diagnose — wenn sie mehr als eine Vermutung sein soll — sich nur auf ganz charakteristische Formen stützen darf. Einige wenige Einzelheiten: Verhältnismäßig wenig stört i-Buttersäure die Reaktion. Die Grenzkonzentration für die Störung liegt im allgemeinen bei anderen Säuren bedeutend niedriger. Die Tatsache, daß auch Milchsäure, die keine Fällung als Hg-Salz gibt, noch in recht geringer Konzentration stört, macht es wahrscheinlich, daß auch andere Säuren, bezw. andere Beimischungen sich störend bemerkbar machen.

Nach diesen Erfahrungen schien es wahrscheinlich, daß sich auch Störungen bemerkbar machen würden beim Versuch, Gemische von freien Säuren als Hg-Salze auszufällen. Einzelne Stichproben mit verschiedenen Säuren zeigten tatsächlich die vorausgesehenen Störungen.

5. Silbersalze.

Entsprechend der Stellung im periodischen System der Elemente zeigen die Silbersalze (Tab. 5) weitgehend ein ähnliches Verhalten wie die Mercurosalze. BEHRENS bespricht die Silbersalze ausführlicher als die Quecksilbersalze, obwohl gesagt werden muß, daß die letzteren sich brauchbarer erwiesen haben.

Zur Durchführung der Reaktionen auf dem Objektträger verwendet man am besten festes Silbernitrat $AgNO_3$ in kleinen Körnchen, ähnlich wie beim Mercurosalz, nur daß das entstandene Reaktionsprodukt weitgehend unabhängig ist von der Korngröße des verwendeten Reagens; auch ist es ziemlich gleichgültig, ob man den zu prüfenden Tropfen seitlich zufließen läßt oder mitten auf das Reagens gibt. Diese Feinheiten in der Durchführung der Reaktion waren bei den Hg-Salzen für das Gelingen und für die Empfindlichkeit der Reaktion von größter Bedeutung.

Die Ag-Salze der Säuren fallen (in den den Hg-Salzen entsprechenden Konzentrationen) sofort im Lösungstropfen aus. Bei den niederen Säuren ist die Kristallbildung nach kürzester Zeit beendet. Bei den höheren Säuren (Buttersäure und besonders Valeriansäure) braucht es bis zur Bildung gut ausgeprägter Kristalle mehrere Minuten. Beim Eintrocknen erhält man unkenntliche Kristallformen, die wie bei den Hg-Salzen nicht berücksichtigt werden dürfen. Die Reaktionen werden ohne Deckglas ausgeführt.

Die Erfassungsgrenzen bewegen sich in ganz ähnlichen Größen wie bei den Hg-Salzen. Die charakteristischen Kristallformen entstehen weder bei zu hoher Konzentration noch bei zu großer Verdünnung. Die Erkennungsgrenze fällt also, besonders bei den höheren Säuren, mit der Erfassungsgrenze (Empfindlichkeitsgrenze) nicht zusammen, sondern liegt immer etwas tiefer.

Ganz allgemein kann gesagt werden, daß die Ag-Salze nicht so charakteristisch, das heißt nicht so deutlich voneinander verschieden sind wie die Hg-Salze. Es muß wieder betont werden, daß nur die typischen Formen für die Erkennung in Frage kommen, gewisse Aggregatbildungen, wie sie in größerer oder geringerer Ähnlichkeit neben den typischen Formen auftreten, sind nichtssagend. Wie aber die Versuche mit Salzgemischen zeigen, ist es auch nicht so, daß man auf Grund des Vorkommens untypischer Formen, die vielleicht mit dem oder jenem Ag-Salz eine gewisse Ähnlichkeit haben können, schließen könnte, daß neben dem einen eindeutig nachgewiesenen Salz noch vielleicht ein zweites (in geringerer Konzentration etwa) vorhanden ist, da zwei Salze einander völlig in der Ausbildung der Kristalle stören, auch noch in Konzentrationen über jede Empfindlichkeitsgrenze hinaus. Eine sichere Erkennung kann auch bei den Ag-Salzen wieder nur auf Grundlage des Habitus der Kristalle des ganzen Reaktionstropfens gegeben sein. Das gilt für die Ag-Salze noch viel schärfer als für die Hg-Salze, wo man z. B. auf Grund eines gut ausgebildeten Aggregates von Hg-Formiat dieses recht eindeutig erkennen konnte.

Silberformiat (Abb. 16). Ag-Formiat fällt bis zu einer Verdünnung von 1 : 140 (290 γ) in bis über 200 bis 300 μ großen Aggregaten aus sehr dünnen flügeligen, unregelmäßig begrenzten Kristallen. Grundform ist das langgestreckte Rechteck, das aber nur ganz selten zur ungestörten Ausbildung gelangt. Manchmal Dichroismus. 28 bis 30° schiefe Auslöschung. Nur die großen flügeligen Aggregate sind charakteristisch, nicht auch kleinere (50 μ etwa), die auch bei anderen Ag-Salzen, z. B. i-Ag-Butyrat, auftreten können. In Wasser ist Silberformiat ziemlich löslich. Alkoholzusatz zum wässerigen Reaktionstropfen kann die Erfassungsgrenze bis auf das Doppelte erhöhen. Die Aggregate sind aber kaum mehr charakteristisch.

Neben diesen schwach umrissenen flügeligen Formen entstehen

regelmäßig — nur beim Formiat und nie bei anderen Salzen — sehr stark lichtbrechende Kristalle von mannigfacher Gestalt. Was diese Kristalle chemisch darstellen, ist nicht klar ersichtlich. Von irgendeinem Doppelsalz oder Komplexsalz, das schwer löslich ist, ist nichts bekannt. Die Löslichkeitsverhältnisse (im Vergleich zu den typischen flügeligen Kristallen) sind nicht ganz leicht eindeutig festzustellen. Das Abschmelzen im Wasser geht allerdings langsamer vor sich, was aber vielleicht auch durch die kompaktere Form zu erklären ist. Wahrscheinlich ist es doch nur eine modifizierte Kristallform von Ag-Formiat, wofür auch das seltene Vorkommen einzelner Übergangsformen spricht. Bemerkenswert ist auch, daß bei den Versuchen, das Formiat im Gemisch mit anderen Salzen nachzuweisen, diese Formen in großer Menge auftraten, wenn die Ausbildung der flügeligen Formen durch die anderen Salze noch völlig gehindert war. Da diese Kristalle nur mit Formiat auftreten, so weist ihre Gegenwart eindeutig auf Ameisensäure hin.

Silberazetat (Abb. 17) und -propionat. Beide Salze zeigen in jeder Hinsicht ein fast völlig gleiches Verhalten. Eine Unterscheidung der Kristallformen ist jedenfalls unmöglich. Beide Salze fallen bis zu einer Verdünnung von 1 : 300 bis 400 (100 bis 130 γ) in langgestreckten sechsseitigen Kristallen aus. Größe meist nicht über 50 μ. Seltener sind kurze, sechsseitige Prismen. Die Formen sind recht dünn, ganz selten entstehen auch dicke, körperliche Prismen. Für das Propionat gilt meistens, daß es weniger regelmäßig ausgebildet — oft zerfasert — ist als das Azetat. Zusatz von Alkohol erhöht die Empfindlichkeit. Je nach der Menge des zugesetzten Alkohols fallen die Kristalle in allen Übergängen aus, von ganz kleinen Nadeln bis zu typischen Formen, wie sie aus Wasser auskristallisieren. Die Wasserlöslichkeit von Azetat und Propionat ist fast gleich: etwa 1 : 120. Ebenso das kristalloptische Verhalten: gerade Auslöschung.

Bei typischer Kristallausbildung stellen Azetat und Propionat ebenso wie das Formiat eine Gruppe dar, die eindeutig von allen anderen Salzen zu unterscheiden ist.

n-Silberbutyrat (Abb. 18). Schon vom ersten Moment des Entstehens an ist die Fällung von n-Ag-Butyrat von Azetat

und Propionat zu unterscheiden. Es sind Büschel (20 bis 30 μ) aus einzelnen radiär angeordneten, kleinen, spießförmigen Kristallen. Auch eine Verwechslung mit i-Butyrat oder den beiden valeriansauren Salzen ist nicht möglich. Schon nach wenigen Minuten sind die Aggregate durchschnittlich 130 bis 150 μ groß; einzelne auch (in hohen Konzentrationen, 1 : 100 bis 1 : 200) 200 bis 300 μ. Die Einzelkristalle bewahren ihre unregelmäßig begrenzte spießförmige Form. In stärkeren Verdünnungen (1 : 500) entstehen Formen, die nicht mehr sicher zu identifizieren sind. Empfindlichkeitsgrenze 1 : 750 (50 bis 60 γ).

i-Silberbutyrat (Abb. 19). Einem ganz anderen Typus gehören die Kristallbildungen des i-Ag-Butyrats an. Die Empfindlichkeitsgrenze ist — wie bei den i-Salzen allgemein — etwas niedriger als beim entsprechenden n-Salz. Im Moment der ersten Entstehung im Reaktionstropfen zeigen die Kristalle, bezw. Aggregate einen ausgesprochen flügeligen Habitus. Nach kurzer Zeit bilden sich meist recht regelmäßige, flache Einzelkristalle von gedrungener Sechseckform (gerade Auslöschung) oder auch Aggregate von radiärem Aufbau. Die Größe ist sehr variabel. Der Durchschnitt der Kristalle, bezw. der Aggregate überschreitet nicht 40 bis 50 μ, einzelne werden auch 100 bis 200 μ groß. Der Unterschied gegenüber den niedrigeren Salzen liegt vor allem im flügeligen Habitus und in der kurzen, gedrungenen Form der Kristalle; weiters sind auch die Enden der Kristalle nur ganz selten so eigenartig zerfasert, wie es für das Ag-Propionat eigentümlich ist. Die Unterscheidung einzelner großer Aggregatbildungen von Ag-Formiat ist ohne Berücksichtigung des Habitus des ganzen Präparats nur schwer möglich. Erfassungsgrenze 1 : 500 (80 γ).

n-Silbervalerat (Abb. 20). Von allen Silbersalzen hat noch das i-Butyrat die größte Ähnlichkeit mit dem n-Ag-Valerat. Der Salzniederschlag zeigt in den ersten Sekunden nach dem Entstehen flügelig-amorphen Habitus. Nach mehreren Minuten haben sich etwas schärfer ausgebildete flügelige Aggregate gebildet. Grundform ist — wie beim i-Ag-Buytrat — das gedrungene flache Sechseck. Zur Ausbildung wirklich regelmäßiger Einzelkristalle kommt es aber nicht. Die Aggregate behalten durchweg ein „amorphes", verschwommenes Aussehen. Die durchschnittliche Größe der fertig ausgebildeten Kristalle beträgt 50 bis 70 μ, sel-

ten auch doppelte Größe. Empfindlichkeitsgrenze etwa 1 : 2000 (20 γ). Bis 1 : 500 (80 γ) kenntliche Formen.

i-Silbervalerat (Abb. 21). In seinem Aussehen ist i-Ag-Valerat ganz verschieden von allen anderen Ag-Salzen. Es sind sehr kleine Kristalle, bezw. Kristallaggregate (10 bis 20 μ). Meist flache regelmäßige oder unregelmäßige Sechsecke, selten dickere Prismen oder kompakte Aggregate. Alkoholzusatz bewirkt keine Erhöhung der Empfindlichkeit mehr. Charakteristisch ist neben der Gestalt der Kristalle auch ihre relative Kleinheit. Erfassungsgrenze 1 : 750 (55 γ).

n- und i-Silbercapronat, -heptylat und -caprylat. Diese vier Salze fallen nur selten in feinen, braunen, büscheligen Aggregaten; meist ganz amorph. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt für n-Capronat bei etwa 1 : 7000, für i-Capronat 1 : 4000, bei Heptylat 1 : 10.000, bei Caprylat ähnlich. Ob man etwa aber das Auftreten einer amorphen Fällung als Beweis für die Anwesenheit einer der drei Säuren ansehen darf, ist mehr als zweifelhaft.

Es lassen sich also sechs, bezw. sieben Gruppen von Ag-Salzen eindeutig voneinander unterscheiden: 1. Formiat, 2. Azetat und Propionat, 3. n-Butyrat, 4. i-Butyrat, 5. n-Valerat, 6. i-Valerat, 7. n- und i-Capronat, Heptylat und Caprylat.

Die Wasserlöslichkeit nimmt mit steigender C-Zahl, wie bei den Salzen, ab. Die Alkohollöslichkeit nimmt mit steigender C-Zahl zu, so daß bei den niederen Säuren ein Alkoholzusatz die Empfindlichkeitsgrenze erhöht.

Zum Nachweis einzelner, allein vorhandener Säuren sind also die Ag-Salze ganz gut geeignet, wenn auch nicht so gut brauchbar wie die Hg-Salze.

Handelt es sich aber um ein Gemisch von zwei Säuren, so tritt gegenseitige Störung in der Kristallausbildung ein. Die Verhältnisse liegen ganz ähnlich wie bei den Hg-Salzen: Es treten immer wieder bei allen Salzen büschelige, zur Erkennung unbrauchbare Formen auf. Mit steigender Verdünnung des beigemischten Salzes finden sich alle Übergangsformen zu den typischen Kristallen.

Die Grenzkonzentrationen, wo eben keine Störungen mehr auftreten, liegen recht verschieden hoch, jedenfalls immer über den Empfindlichkeitsgrenzen hinaus.

Von den freien Säuren reagieren nur die höheren mit Silbernitrat. Es entstehen büschelige Aggregate. Die niederen Säuren (von der Buttersäure abwärts) geben auch in recht hohen Konzentrationen keine Niederschläge. Empfindlichkeitsgrenzen: Caprylat 1 : 15.000, Heptylat 1 : 5000, n-Capronat 1 : 2000, i-Capronat 1 : 1300, n-Valerat 1 : 400 und i-Valerat 1 : 200.

6. Cuprisalze.

Obwohl die große kristallographische Mannigfaltigkeit und Verschiedenheit der einzelnen Kupfersalze (Tab. 6) es nicht erwarten ließ, zeigte die genauere Untersuchung doch eine weitgehende Brauchbarkeit.

Sind die Ag- und Hg-Salze auch recht gut zur Identifizierung einzeln vorhandener Säuren anwendbar, so versagen sie doch vollständig, falls sie in Gemischen vorliegen. Gerade aber hierin liegt neben der durchschnittlich verhältnismäßig hohen Empfindlichkeit die Brauchbarkeit der Kupfersalze.

Liegen die freien Säuren vor, so lassen sich als Reagens ausschließlich nur das Azetat (für die höheren Säuren) oder das Oxyd verwenden. Mit anorganischen Cu-Salzen (Karbonat, Nitrat, Sulfat, Chlorid) ist keine Kristallbildung zu erreichen. Geht man von den Alkali- oder Ammonsalzen aus, so verwendet man am besten Kupferkarbonat in gesättigter Lösung; auch Sulfat ist zu verwenden, wenig brauchbar ist das Chlorid. Das Kupfernitrat ist ziemlich stark hygroskopisch und daher zum Nachweis der niederen Säuren kaum brauchbar, da die Kupfersalze (durch einen Überschuß an Reagens) in Lösung bleiben. Wo schwerlösliche Kristalle schon aus wäßriger Lösung ausfallen, ist die Verwendung von Kupfernitrat als Reagens sehr vorteilhaft, da man meist brauchbarere Kristallformen erhält als mit Karbonat oder Sulfat. Die Reaktionen werden am Objektträger ohne Deckglas ausgeführt.

Die Kristallform ist weitgehend von Momenten abhängig, die kaum immer so zu beherrschen sind, wie es im Sinn größter Ein-

deutigkeit und Empfindlichkeit notwendig wäre. Wichtig ist die Menge des zur Anwendung kommenden Reagens, besonders bei den niederen Säuren. Bei den höheren Säuren, die schon in wäßriger Lösung ausfallen, ist die Menge des angewandten Reagens von nicht besonders großem Einfluß auf Menge und Kristallform, des Reaktionsproduktes. Am besten wirkt ein kleiner Überschuß. Es ist unbedingt wieder nötig, in drei bis vier parallelen Reaktionen mit verschiedenen Mengen Reagens die jeweils optimale Menge auszuprobieren. Nur so erhält man ein quantitativ halbwegs richtiges Bild.

Arbeitet man mit Cu-Azetat bei freien Säuren, so ist der Ausfall der Reaktion bei höheren Säuren von der Menge des angewandten Reagens sehr stark abhängig. Während mit der optimalen Menge Reagens sofort ein dichter Niederschlag entsteht, tritt mit der drei- bis vierfachen Menge Cu-Azetat oft überhaupt keine Fällung mehr auf. Bei den niedrigeren Säuren (Butyrat und Valerat) stört ein zu großer Überschuß von Cu-Azetat oft auch schon dadurch, daß die Kristalle der Kupfersalze im überschüssigen Reagens eingebettet liegen und so nicht immer auf ihre Löslichkeitsverhältnisse überprüft werden können, was oft sehr wichtig ist.

Die anorganischen Kupfersalze, die als Reagenzien verwendet werden können, unterscheiden sich unter dem Mikroskop äußerst leicht und eindeutig von den Kupfersalzen der Fettsäuren in der Farbe der Kristalle: Während fettsaure Cu-Salze eine tiefgrüne oder grün-blaue Farbe ihrer Kristalle aufweisen — auch noch die kleinsten Kriställchen — sind die anorganischen Kupfersalze auch noch in verhältnismäßig sehr großen Kristallen vollkommen durchsichtig, fast farblos. Eine Unterscheidung im mikroskopischen Bild ist also sehr leicht möglich.

Es muß betont werden, daß neben den im folgenden beschriebenen charakteristischen Formen auch fast immer amorphe Bildungen oder unkenntliche Zerrformen auftreten, vielfach alle Übergänge von typischen Kristallen zu unkenntlichen. Die Mannigfaltigkeit, die sich daraus ergibt, macht eine ganz besondere Vorsicht in der Deutung einzelner Kristalle nötig. Als allgemeiner Grundsatz gilt wieder, daß nur selten nach einem oder ganz wenigen Kristallen auf das Vorhandensein, bezw. Fehlen einer

Säure geschlossen werden kann, sondern immer nur nach dem Habitus der gesamten Kristallmasse eines Reaktionstropfens.

Kupferformiat. Wird nie in distinkten Kristallen erhalten. Ammonformiat gibt mit Cu-Karbonat auch in recht hoher Konzentration (1 : 25) keine deutlichen Kristalle, sondern es scheint, als ob die Kristalle des Reagens stellenweise mit Cu-Formiat infiltriert seien, was an einer eigenartigen diffusen Blaufärbung zu erkennen ist. Diese Blaufärbung deutet darauf hin, daß Cu-Formiat wohl entstanden ist, daß es nur nicht in distinkten Formen auskristallisiert. Da sich kein anderes Cu-Salz so verhält, kann man diese diffuse Blaufärbung als ziemlich eindeutigen Hinweis auf das Vorhandensein von Formiat auffassen. Stärkere Verdünnungen als 1 : 100 geben keine deutlich kenntliche Färbung mehr. Freie Ameisensäure mit Cu-Oxyd verhält sich ganz ähnlich.

Kupferazetat (Abb. 22). Durch seine Kristallform, noch mehr aber durch seine Löslichkeitsverhältnisse unterscheidet sich das Azetat ganz eindeutig von allen anderen Kupfersalzen. Die Grundformen sind monokline Prismen (Auslöschung etwa 20° zur Kante), die meist nur in höheren Konzentrationen gut zur Ausbildung kommen, und flache rhombische Tafeln von wechselnder Dicke (Auslöschung parallel zur längeren Kante). Ganz selten sind radiär zusammengesetze Aggregate; sehr häufig dagegen die verschiedensten Zerrformen. Auffallend ist der starke Dichroismus: blaugrün-gelbgrün. Die Größe ist sehr wechselnd (30 bis mehrere hundert μ), je nach den Mengen. Cu-Azetat ist in Wasser leicht löslich (1 : 13 etwa bei Zimmertemperatur). In Alkohol unlöslich (d. h. auf dem Objektträger ist unter dem Mikroskop auch bei längerer Einwirkung des Lösungsmittels kein Abschmelzen der Kristalle zu beobachten). Besonders durch diese weitgehende Unlöslichkeit in Alkohol unterscheidet sich das Cu-Azetat vom Propionat und allen höheren Homologen. Azetate sind als Cu-Salz noch in Verdünnungen bis 1 : 2500 (16 γ), wenn auch nicht an der Kristallform, so doch an der Unlöslichkeit in Alkohol eindeutig zu erkennen. Betont muß werden, daß allerdings leicht Täuschungen entstehen können, wenn die Cu-Salze höherer Säuren in der Grundmasse des in Alkohol unlöslichen Reagens eingebettet liegen und so gegen das Lösungsmittel abgeschlossen sind. Vorsichtiges Zerstören der Kristallschollen mit Hilfe einer Nadel

hilft dem ab. Reagens nicht in zu großem Überschuß verwenden!

Freie Essigsäure ist bis zu einer Verdünnung von 1 : 1000 (40 γ) eindeutig erfaßbar. Man verwendet am besten einen ziemlich großen Überschuß an Kupferoxyd und läßt vor dem Eintrocknen längere Zeit in der feuchten Kammer stehen.

Kupferpropionat, n- und i-Butyrat (Abb. 23). Kupferpropionat bildet zusammen mit n- und i-Kupferbutyrat, sowohl was Kristallform als auch Löslichkeit betrifft, eine recht einheitliche Gruppe. Die einzelnen Salze sind in ihrer Kristallform kaum exakt voneinander zu unterscheiden. Die Gruppe zeigt eine sehr große Mannigfaltigkeit der Formen, charakterisiert sich aber gegenüber allen anderen Gruppen von Salzen durch einen gewissen, leicht kenntlichen Typus. Dicke vier- oder sechsseitige Prismen (mit fast geraden oder schief abgeschnittenen Enden), flache, plattenförmig ausgebildete isodiametrische oder langgestreckte Sechsecke, rhombische oder trapezförmige Kristalle, Sargdeckelformen; eine lückenlose Übergangsreihe sämtlicher Formen. Äußerst selten nur finden sich Andeutungen von pyramidenartigen Bildungen. Charakteristisch für die ganze Gruppe ist — besonders gegenüber dem Valerat — daß die Kristalle fast ausnahmslos immer eine größere Fläche ausbilden, die parallel zur Fläche des Objektträgers liegt.

Wie auch bei anderen Salzen, gibt Behrens-Kley[6] für Cu-Propionat und n-Butyrat sehr exakte, für die Diagnose unbedingt brauchbar erscheinende kristallographische und kristalloptische Angaben (Cu-Propionat: fast quadratförmige Rhomben mit diagonaler Auslöschung und langgestreckte Sechsecke mit Winkeln von 90 und 135°. Auslöschungswinkel 18°. n-Cu-Butyrat: zweierlei gestreckte Sechsecke. Die einen: Endwinkel von 90° und Auslöschungswinkel von 40°, die anderen: Endwinkel von 114° und Auslöschungswinkel von 16°. Weiters Rhomben mit einem spitzen Winkel von 65°). Es muß aber betont werden, daß die bei Behrens abgebildeten Kristallformen meist nur aus sehr konzentrierten Lösungen erhalten werden. Daneben treten immer, besonders wenn man stärkere Verdünnungen berücksichtigt, auch noch andere Formen auf, die gewiß zu demselben Typus gehören, auf die aber die Angaben von Behrens durchaus nicht passen. Die Aus-

[6] Mikrochemische Analyse 1922.

löschungsrichtung ist bei den Cu-Salzen kaum irgendwie zur Erkennung zu verwerten. Übrigens tritt keine völlige Auslöschung ein, sondern nur ein prachtvoller dunkelvioletter Farbton.

Die Größe der Kristalle schwankt in weiten Grenzen, je nach der Konzentration: bei 1 : 100 etwa 200 μ, bei 1 : 500 etwa 50 μ. Propionat ist wie Azetat in Wasser leicht löslich, etwas weniger leicht löslich sind die Butyrate. In Alkohol sind alle drei Salze sehr leicht löslich. Schleppt man die alkoholische Lösung ab und läßt unter einem schräg gestellten Deckglas eintrocknen, so entstehen schöne, regelmäßig ausgebildete Kristalle, die aber für eine Unterscheidung noch weniger brauchbar sind als die aus wäßriger Lösung entstehenden Formen.

Die freie Propionsäure setzt sich zwar mit Cu-Azetat um, es kommt aber nicht zur Bildung deutlicher Kristalle, wahrscheinlich infolge Hemmung durch die freiwerdende Essigsäure. Es kommt höchstens zur Bildung unkenntlicher Zerrformen, die sich aber durch ihre Alkohollöslichkeit eindeutig vom Reagens unterscheiden. Freie n- und i-Buttersäure gibt mit Cu-Azetat genau dieselben Formen, wie sie sich aus den Salzen bilden.

Die Erfassungsgrenze für das Propionat und das Butyrat liegt bei 1 : 2000 (20 γ). Die Erkennungsgrenze bei 1 : 500.

n-Kupfervalerat (Abb. 24). In seiner Kristallform deutet das n-Cu-Valerat den Übergang von den Formen des Butyrats zu denen des n-Capronats an. Grundform ist das langgestreckte, dicke, massive Prisma, die Enden sind mannigfach abgeschrägt. Die Kristalle treten nie einzeln, sondern immer in Aggregaten auf. Charakteristisch ist die Anordnung der Einzelprismen in Bündeln mit vorherrschend paralleler Lagerung. Die typischen Formen bilden sich bis zu Konzentrationen von 1 : 300 bis 1 : 400. Mit den niedrigeren Salzen ist eine Verwechslung unmöglich, ebenso mit den höheren. i-Valerat zeigt nie derart ausgebildete Kristalle. n-Capronat hat — wie betont — eine gewisse Verwandtschaft. Die letzteren Kristalle sind aber viel länger, oft spießförmig ausgebildet und zeigen eine rein radiäre Anordnung im Aggregat, nicht die eigenartige des n-Valerats. In dieser Hinsicht zeigt sich nur eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Heptylat. Der habituelle Unterschied, besonders aber auch der Größenunterschied ist ganz evident, eine Verwechslung unmöglich. Bei einer Konzentration von

1 : 100 ist die durchschnittliche — übrigens recht gleichmäßige — Aggregatgröße etwa 130 bis 150 μ, sie sinkt allerdings mit stärkerer Verdünnung recht beträchtlich. Über 1 : 400 (durchschnittliche Aggregatgröße etwa 30 bis 40 μ) ist eine eindeutige Identifizierung als n-Cu-Valerat nicht mehr möglich; eine Unterscheidung von ähnlichen Formen von i-Cu-Valerat und auch i-Cu-Capronat ist dann ausgeschlossen. Die Erfassungsgrenze liegt bei optimalen Bedingungen bei 1 : 2000 (20 γ); über 1 : 1000 hinaus ist die Reaktion schon sehr stark abhängig von der Menge des verwendeten Reagens. In Wasser ist n-Cu-Valerat schwer löslich: in Konzentrationen von 1 : 100 tritt noch sofortige Fällung auf. In Alkohol ist das Abschmelzen der Kristalle deutlich zu verfolgen, die Löslichkeit ist aber bedeutend geringer als beim Butyrat.

Freie n-Valeriansäure reagiert mit Cu-Azetat unter Bildung kompakter, im Umriß meist sechseckig oder trapezförmig erscheinender Einzelkristalle; auch Aggregatbildung. Erfassungsgrenze 1 : 2000 (20 γ). Die Formen haben zum Teil sehr große Ähnlichkeit mit denen, wie sie aus buttersauren Salzen, bezw. freier Buttersäure entstehen. Ein Unterschied liegt allerdings in der leichteren Wasserlöslichkeit des Butyrats.

i-Kupfervalerat (Abb. 25). Während n-Cu-Valerat noch in Lösungen 1 : 100 eine sofortige amorphe Fällung gibt, ist dies bei i-Cu-Valerat — der allgemeinen größeren Wasserlöslichkeit der Salze der i-Säuren entsprechend — nur bis zu etwa 1 : 50 der Fall. Es bilden sich kleine einheitliche Kristallaggregate, die nur selten unstrukturiert erscheinen, meist ihre Zusammensetzung aus dünnen, doch nie nadelförmigen Einzelkristallen erkennen lassen. Erst bei längerem Stehen nach teilweisem Abdunsten der Flüssigkeit bilden sich größere, radiär gebaute Aggregate (40 bis 80 μ), die ihren Aufbau aus Prismen deutlicher zeigen, anderseits große kompakte Aggregate, deren Grundform schwer anzugeben ist (jedenfalls nicht lange Prismen!), die für das i-Valerat sehr charakteristisch sind. Alkoholzusatz zum wäßrigen Reaktionstropfen — das Valerat ist in Alkohol leicht löslich — bewirkt kaum eine besondere Differenzierung; es bilden sich lediglich Kristallaggregate, die etwas größer sind als die aus wäßriger Lösung entstandenen und besser den Aufbau aus einzelnen Prismen erkennen

lassen. Erfassungsgrenze optimal 1 : 2000 (20 γ). Die Aggregate, wie sie bis zu einer Konzentration von 1 : 300 entstehen, lassen sich von allen anderen Cu-Salzen leicht unterscheiden. Erst in Verdünnungen darüber hinaus wird eine Unterscheidung von Formen von n-Cu-Valerat und besonders von i-Cu-Capronat (auch n-Cu-Capronat), die, wenn sie in diesen geringen Konzentrationen vorliegen, ähnliche Kristallbildungen ergeben, unmöglich. Auch Caprylat kristallisiert manchmal in ganz ähnlichen Formen, doch entstehen diese immer erst aus öligen Tropfen nach längerer Zeit.

Betont soll werden, daß in Gemischen mit anderen Salzen auch Formen auftraten, wie sie sonst nur aus der freien Säure bei Alkoholzusatz, nie aber aus Salzen erhalten wurden: meist einfache, seltener zusammengesetzte, scharfkantige Pyramidenformen. Diese Kristallform zeigt gewisse Anklänge an das Butyrat. Als fast immer anwendbare Unterscheidung kann gelten, daß das i-Valerat Pyramidentypus zeigt, während für das Butyrat — wie schon betont — die Ausbildung einer größeren Fläche parallel zur Ebene des Objektträgers charakteristisch ist. Schwieriger ist es, diese Kristallbildungen von den Formen von i-Cu-Capronat auseinanderzuhalten. Der Unterschied liegt darin, daß die Kristalle des i-Cu-Valerats ausgesprochenen Pyramidentypus zeigen, der auch bei Aggregatbildung zu erkennen ist, während für i-Cu-Capronat Polyederformen oder kurze Prismen charakteristisch sind. Im allgemeinen gilt es eben wieder, daß nicht nach einem einzelnen Kristall, sondern immer nach dem Habitus sämtlicher Kristalle des Reaktionstropfens geurteilt werden muß.

Freie Säure gibt mit Cu-Azetat bis etwa 1 : 100 sofortigen Niederschlag. Die Aggregate sind denen ganz ähnlich, die aus Salzen entstehen. Auch aus stärker verdünnter freier Säure entstehen beim Eintrocknen diese Formen. Erfassungsgrenze etwa 1 : 2000 (20 γ). Mit Kupferoxyd bilden sich recht mannigfache Formen. Freie Butter- und Propionsäure sind — wenn die Reaktion mit CuO ausgeführt wird — von freier i-Valeriansäure sehr schwer zu unterscheiden, da — besonders bei Butyrat — oft Formen entstehen, wie sie beim i-Valerat vorherrschen.

Ganz andere Formen entstehen aber aus der alkoholischen Lösung der freien Säure oder auch schon beim reichlichen Alkohol-

zusatz zum wäßrigen Reaktionstropfen. Es sind isodiametrische pyramidenförmige Einzelkristalle oder Aggregate aus dieser Grundform. Ganz einheitlicher Habitus. Durchschnittlich 20 bis 40 μ groß. Diese charakteristischen Formen entstehen beim Eintrocknen manchmal noch in einer Verdünnung von 1 : 1000.

Dem Cu-i-Valerat ist jedenfalls eine sehr große Variabilität der Kristallform eigen, den verschiedenen Kristallisationsbedingungen entsprechend. Das zeigen auch die bei BEHRENS abgebildeten Sechseckformen, die wir nie erhalten haben.

n-Kupfercapronat (Abb. 26). Zur Erkennung sind fast durchweg nur jene Kristallbildungen brauchbar, die sich im Lösungstropfen nach kurzer Zeit bilden. Die Aggregate, die erst beim Eintrocknen entstehen, sind oft amorph. n-Na-Capronat gibt bis etwa 1 : 400 (100 γ) eine sofortige Fällung. Die Wasserlöslichkeit ist also bedeutend geringer als beim Valerat.

Grundform ist das lange, dünne, spießförmig ausgebildete Prisma. Ganz selten nur treten Einzelkristalle auf: fast immer streng radiär gebaute Aggregate. (Der Habitus der Kristallbildungen ist aber ein ganz anderer, als wie sie BEHRENS abbildet.) Mittlere Größe 60 bis 100 μ. Cu-Nitrat bewirkt eine bessere Ausbildung der Einzelprismen: gleichfalls radiäre Aggregate von 40 bis 60 μ Größe. Daneben — wenn auch selten — Aggregate mit schwach angedeutetem bilateralem Bau (Übergang zum Typus von Heptylat). Es muß betont werden, daß beim Heptylat ähnliche radiär gebaute Aggregate auftreten, oft in großer Menge, so daß der Nachweis von n-Capronat (in geringen Mengen) neben größeren Mengen von Heptylat nicht ganz eindeutig möglich ist. Durchschnittlich sind aber die Einzelkristalle und Aggregate des Heptylats viel kleiner als die des n-Capronats. Weiters herrscht bei diesen das Stabprisma vor, während das Heptylat breitere, fast flächig entwickelte Kristalle zeigt. Erfassungsgrenze 1 : 300 (135 γ), darüber hinaus sind die Kristallbildungen meist nicht mehr von i-Valerat, i-Capronat und Heptylat (wenn diese in geringen Konzentrationen vorliegen) zu unterscheiden. Erfassungsgrenze (amorph beim Eintrocknen) 1 : 4000 (10 γ). Alkoholzusatz zum Reaktionstropfen bewirkt die Ausbildung einfacherer Formen, besser ausgebildeter Einzelkristalle, was aber nur die Unterschei-

dung dem Heptylat gegenüber erschwert, da der Hauptunterschied im Habitus der Aggregate liegt.

Aus der freien Säure entstehen mit Cu-Azetat Aggregate aus breiten, oft sehr kurzen Prismen. Die Bildung erfolgt aus blauen, öligen Tropfen, aus denen in sehr kurzer Zeit die Kristallaggregate entstehen. Größe meist nicht über 40 μ. Aggregatbildung in wäßriger Lösung bis 1 : 500. Herauslösen mit Alkohol und Kristallisation unter schräg gestelltem Deckglas ergibt Kristalle, die sich habituell recht deutlich von den entsprechenden Formen von i-Cu-Valerat unterscheiden.

i-Kupfercapronat (Abb. 27). Wie schon angedeutet, zeigen die Kristallbildungen von i-Cu-Capronat viel mehr Ähnlichkeit mit i-Cu-Valerat als mit n-Capronat, wieder ein Beispiel dafür, daß n- und i-Säure von der gleichen C-Zahl ein verschiedeneres Verhalten zeigen als zwei benachbart stehende homologe Säuren. Bis zu einer Verdünnung von 1 : 250 fällt die Hauptmasse des Salzes in gänzlich unstrukturierten Bildungen aus: unregelmäßig rund oder polyedrisch im Umriß, durchschnittliche Größe 20 bis 30 μ. Diese Formen sind kaum besonders charakteristisch; die Aggregatbildungen von i-Cu-Valerat zeigen eine gewisse Ähnlichkeit, eine Unterscheidung ist in diesen hohen Konzentrationen aber durchaus möglich. Durchschnittlich sind die Aggregate beim i-Valerat in diesen Konzentrationen doppelt so groß. Weiters erscheinen diese kleinen Bildungen des i-Capronats als durchaus homogen, wie aus einem Kristall mit allerdings ganz unscharf ausgebildeten Kanten bestehend, während beim i-Valerat die Aggregatstruktur deutlich zu erkennen ist. Daneben bilden sich aber bis zur Erkennungsgrenze von 1 : 300 große (60 bis 100 μ) Einzelkristalle oder isodiametrische kompakte Aggregate. Grundform ist der — im einzelnen sehr verschieden ausgebildete — Polyeder oder das ganz kurze, fast isodiametrische Prisma. Diese Bildungen sind in ihrer Form und in ihren Löslichkeitsverhältnissen (unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol) für i-Capronat absolut charakteristisch. Alkoholzusatz zum Reaktionstropfen ist unbedingt zu vermeiden, da unter diesen Bedingungen Kristalle auftreten können, die in Form und Größe denen von Heptylat einerseits, von n-Capronat anderseits vollständig gleichen.

Aus freier i-Capronsäure war mit Cu-Azetat als Reagens bis

zu Konzentrationen von 1 : 2000 (20 γ) Kristallbildung zu erreichen. Es sind kompakte Formen, zum Teil Aggregate ohne ausgeprägte Kristallform.

Kupferheptylat (Abb. 28). Mit zunehmender C-Zahl nimmt die Wasserlöslichkeit der Salze immer mehr ab. Während n-Capronat nur bis 1 : 400 einen sofortigen Niederschlag gibt, gibt Heptylat noch bei 1 : 1000 sofortige Trübung. Man verwendet am vorteilhaftesten nicht Kupferkarbonat oder Sulfat als Reagens, sondern das Nitrat. Handelt es sich um Konzentrationen, wo die Kristalle erst beim Eintrocknen entstehen, so muß man allerdings Karbonat verwenden. Manchmal bilden sich beim Heptylat — ebenso wie beim Caprylat — in Konzentrationen bis über 1 : 500 blaue ölige Tropfen, aus denen aber sehr schnell, schon etwa nach einer Minute, Kristalle anschießen, während beim Caprylat — wenn sich überhaupt Kristalle bilden — der Vorgang erst nach viel längerer Zeit einsetzt. Der Habitus der Kristalle ist gegenüber dem Capronat und Caprylat unbedingt chrakteristisch. Es sind Aggregate aus einzelnen flachen Kristallen in meist bilateraler Ausbildung. Sehr häufig sind Einzelkristalle, die für das Heptylat neben den bilateralen Aggregaten sehr charakteristisch sind. Mitunter auftretende radiäre Aggregate sind von ähnlichen Formen von n-Capronat kaum zu unterscheiden. Alkoholzusatz zum Reaktionstropfen fördert die Bildung von Einzelkristallen. Aus einer Lösung von 1 : 100 haben die Aggregate eine ziemlich gleichmäßige Größe von etwa 30 μ. Bei 1 : 500 ziemlich einheitlich 10 bis 15 μ. Bei 1 : 1000 ist eine Unterscheidung von Capronat und Caprylat nicht mehr möglich. Äußerste Grenze, an der noch — uncharakteristische — Kristalle auftreten, ist 1 : 10.000 (4 γ). Verwendung einer feuchten Kammer bringt keine Vorteile mit sich, da die typischen Kristalle schon nach wenigen Minuten vollkommen ausgebildet sind.

Freie Säure reagiert nicht nur mit Cu-Azetat, sondern auch mit Karbonat: Amorphe unbrauchbare Fällung. Auch mit dem Azetat entstehen die für das Heptylat charakteristischen Formen nicht mit jener Einheitlichkeit wie aus Salzen: Vielfach kompakte radiäre Aggregate, die an n-Capronat und Valerat erinnern. Noch 1 : 2000 bis 1 : 2500 tritt sofortige Fällung auf. Mit Kupferoxyd entstehen recht schöne Prismenaggregate, die sich aber nicht von

den Aggregaten unterscheiden, die mit diesem Reagens aus freier n-Capronsäure entstehen.

Kupfercaprylat. Die Wasserlöslichkeit ist noch bedeutend geringer als die des Heptylats. Noch über 1 : 10.000 entsteht eine sofortige Trübung. Neben immer bestehen bleibendem flockig-amorphem Niederschlag bilden sich aus den zuerst entstehenden blauen öligen Tropfen nach frühestens einer Viertelstunde einzelne amorphe oder büschelig-nadelige Aggregate. Durchschnittlich 10 bis 50 μ groß. Die Kristallisation erfolgt am besten aus möglichst stark alkoholischer Lösung. Die bestkenntlichen Aggregate entstehen nicht aus sehr hoher Konzentration, sondern aus Verdünnungen von etwa 1 : 800 bis 1 : 1000. Ist die Lösung zu konzentriert, so entsteht ausschließlich eine amorphe Fällung. Nitrat ist wie beim Heptylat besser zu verwenden als Karbonat. Nach langem Stehen in der feuchten Kammer bilden sich größere Aggregate aus oft recht deutlich kenntlichen Kristallen oder sogar Einzelkristalle. Die Angabe von Behrens, daß das Caprylat überhaupt keine Kristalle bildet, ist jedenfalls nicht richtig. Die kugeligen Aggregate fallen durch ihre leuchtend grün-blaue Farbe auf, wie man sie bei anderen Salzen gerade in dieser Nuance selten sieht. Schöner und schneller als aus dem Salz bilden sich die Aggregate aus der freien Caprylsäure. Noch 1 : 5000 können gut ausgebildete Aggregate entstehen. Die Kristalle bilden sich wohl auch mit Karbonat, am besten jedoch mit Cu-Azetat.

Kupfersalze im Gemisch. Es wurden sämtliche Salze in je zwei bis drei verschiedenen Konzentrationen im Gemisch immer zu zweit kombiniert. Formiat stört nicht, wenigstens nicht in Konzentrationen 1 : 100 und darunter. Ebenso Azetat und Propionat. Die beiden Butyrate sind auch eindeutig neben den anderen Salzen (mit Ausnahme von Propionat) nachzuweisen. Gewisse Schwierigkeiten durch Ausbildung intermediärer Formen bestehen im Gemisch mit Cu-Valerat. Die Valerate sind fast immer eindeutig nachweisbar. Auffallenderweise zeigte sich die Tatsache, daß im Gemisch mit anderen Salzen das i-Valerat oft in einzelnen Pyramiden oder Polyedern auskristallisierte; daneben die gewohnten Aggregate. Auch die höheren Säuren stören nur insofern, als sie in größerer Konzentration dicht ausfallen und damit die Bildung charakteristischer Formen der anderen Salze erschweren.

Sie selbst werden durch die Gegenwart anderer Salze nicht in der Kristallisation beeinflußt. Wenn also im allgemeinen keine auffallende Störung zu beobachten war (wie etwa bei den Silber- und Quecksilbersalzen), so wird doch fast immer die Erkennungsgrenze herabgedrückt.

Ähnlich verhalten sich die freien Säuren im Gemisch. In einer großen Reihe von Stichproben machte sich nie eine auffallende Störung bemerkbar.

Die Hauptergebnisse zusammenfassend, läßt sich über die Kupfersalze sagen:

Aus Alkali- oder Ammonsalz: Kupferformiat ist bis 1 : 100 an der diffusen Blaufärbung, die kein anderes Salz gibt, zu erkennen. Kupferazetat ist bis in die höchsten Verdünnungen, die eben noch Kristalle ergeben, erkennbar, 1 : 2500 (16 γ). Diese Erfassungsgrenze gilt für eine Tropfengröße von 0,04 ccm. Wie sich aber gezeigt hat, ist auch noch in einem Tropfen von 0,01 ccm bei der äußersten Verdünnung von 1 : 2500 Azetat nachweisbar (4 γ). Allerdings ist an dieser äußersten Grenze die Reaktion von Umständen abhängig, die nicht immer beherrschbar sind. Am besten geht die Reaktion, wenn man auf 0,01 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit 0,004 ccm Reagens (konz. Cu-Karbonat) verwendet. 0,001 bis 0,002 ccm oder 0,01 ccm Reagens geben in den höchsten Verdünnungen von 1 : 1000 bis 1 : 2500 keine so guten Ergebnisse. Nimmt man auch nicht jene äußerste Grenze von 4 γ, die nur unter ganz günstigen Umständen noch greifbar ist, sondern beschränkt man sich auf Mengen von 10 bis 15 γ, die leicht nachgewiesen werden können, so übertrifft die Kupferkarbonatreaktion die von KRÜGER-TSCHIRCH[7] subtil ausgebaute Na-Uranylazetatfällung noch immer um das Sechs- bis Neunfache, die Lanthannitrat-Jodreaktion (nach der sich übrigens Azetat und Propionat nicht unterscheiden lassen) um das Drei- bis Vierfache. Eine dritte Gruppe bilden Cu-Propionat, n- und i-Butyrat. Untereinander in der Kristallform (mit Ausnahme der höchsten Konzentrationen) fast vollständig gleich,

[7] Mikrochemie, **VII**, 318 (1929); **VIII**, 337 (1930).

aber von allen anderen Salzen eindeutig zu unterscheiden. Von n- und i-Valerat sowie den Capronaten ist jedes Salz eindeutig von allen anderen zu unterscheiden. Wichtig ist Kupfer als Reagens auf Heptylate. Die Abgrenzung gegen n-Capronat und Caprylat ist recht eindeutig durchführbar. Caprylat ist — günstige Bedingungen vorausgesetzt — innerhalb gewisser Grenzen recht gut nachweisbar.

Für den Nachweis der freien Säuren mit Cu-Azetat kommen nur die Buttersäure und die höheren Homologen in Frage. Kupferoxyd ist für alle Säuren als Reagens verwendbar. Beim Nachweis freier Essigsäure zeigt sich besonders deutlich die Überlegenheit des Kupfers als Reagens gegenüber der Na-Uranylazetatmethode. Während mit dieser nach KRÜGER-TSCHIRCH höchstens 500 γ zu erfassen sind, sind mit CuO noch 40 γ eindeutig nachzuweisen.

7. Zinksalze.

Bekannt ist das Zink (Tab. 7) als Reagens auf Milchsäure. Beim biochemischen Arbeiten wird Milchsäure fast ausschließlich als Zinklaktat zur Abscheidung gebracht. Zink stellt unstreitig auch eines der besten — wenn nicht das beste — mikrochemische Reagens auf Milchsäure, bezw. Laktate dar.

Zinklaktat, $Zn(CH_3CHOHCOOH)_2 . 3\,H_2O$ (Abb. 29), ist in Wasser ziemlich löslich: 1 : 60 bei Zimmertemperatur. In Alkohol vollständig unlöslich. Bei Zusatz von Wasser zeigen die Kristalle unter dem Mikroskop ein langsames Abschmelzen.

Die Reaktion wird auf dem Objektträger am besten ohne Deckglas ausgeführt.

Ammonlaktat reagiert mit allen Zinksalzen: Azetat, Sulfat und Nitrat. Am besten wirkt das Nitrat, das etwas hygroskopisch ist. Mit Azetat und Sulfat kommt man über eine Erfassungsgrenze von 1 : 500 (80 γ) kaum hinaus. Verwendet man Nitrat, so gelingt es noch, Laktat in einem Tropfen in einer Verdünnung von 1 : 3000 bis 1 : 3500 (11 bis 13 γ) eindeutig nachzuweisen. Handelt es sich um so kleine Mengen, so gilt es allerdings, daß die Menge des nötigen Reagens genau getroffen werden muß; auch schon ein kleiner Überschuß von Zn-Nitrat verhindert die Kri-

stallisation der vorhandenen geringen Mengen Zn-Laktats. Es ist also nötig, jede Reaktion parallel mit mehreren Abstufungen der Menge des Reagens durchzuführen. Nur dann wirken sich die Vorteile aus, die die Verwendung von Nitrat gegenüber Sulfat und Azetat mit sich bringt.

Zn-Laktat kristallisiert in habituell recht gleichmäßigen radiären Aggregaten aus Prismen, deren Enden entweder gerade oder schief abgeschnitten sind. Sehr starke Lichtbrechung, die besonders dann zum Ausdruck kommt, wenn man die Kristalle in Alkohol liegend beobachtet. Einzelprismen sind selten. Gerade Auslöschung. Größe schwankend: bei 1 : 100 bis 500 μ, bei 1 : 2000 noch bis zu 200 μ.

Freie Milchsäure gibt mit anorganischen Zn-Salzen kein Reaktionsprodukt. Auch mit Azetat geht die Reaktion kaum über 1 : 200 hinaus. Zinkoxyd reagiert mit der freien Säure sehr gut. Das Oxyd ist in Wasser nur wenig löslich, daher stört auch ein verhältnismäßig großer Überschuß des zugesetzten pulverisierten ZnO nicht besonders. Erfassungsgrenze der freien Säure unter optimalen Bedingungen 1 : 2000 bis 1 : 3000 (13 bis 20 γ).

Die Schwierigkeiten, die Behrens-Kley gegen die Verwendung des Zn-Salzes erhebt, sind nicht recht verständlich. „Zu große Durchsichtigkeit." Die Formen heben sich recht scharf von der Umgebung ab; besonders bei Alkoholzusatz sind die Kristalle sehr deutlich zu sehen, schon im gewöhnlichen Licht, nicht erst im Polarisationsmikroskop. „Die Trägheit der Kristallisation" hängt weitgehend von der Menge des verwendeten Reagens ab. Es ist selbstverständlich, daß ein Körper, der 1 : 60 in Wasser löslich ist, erst beim Eintrocknen des Reaktionstropfens auskristallisiert. Zn-Laktat ist mit Rücksicht auf die hohe Erfassungsgrenze durchaus nicht weniger zum mikrochemischen Nachweis der Milchsäure geeignet als das Kobalt-Blei-Laktat.

Was die flüchtigen Fettsäuren betrifft, kommt das Zn-Salz nur für den Nachweis der höheren Säuren in Betracht. Zn-Butyrat und die niedrigeren Homologen geben keine brauchbaren Kristallformen.

Zinkcaprylat. Na-Caprylat reagiert mit den verschiedenen Zinksalzen ziemlich gleich gut. Noch über 1 : 1000 hinaus entsteht ein amorpher Niederschlag von Zn-Caprylat. Nach längerem

Stehen in der feuchten Kammer bilden sich radiäre Büschel, unregelmäßige Formen (noch bis 1 : 3000). Läßt man den Lösungstropfen eintrocknen, so bildet sich noch über Verdünnungen von 1 : 10.000 hinaus ein amorpher Niederschlag. Freie Caprylsäure gibt nur mit Zn-Azetat eine Fällung, nicht mit den Zinksalzen anorganischer Säuren. Sofortiger Niederschlag bis über 1 : 1000.

Zinkheptylat (Abb. 30). Ammonheptylat gibt bis zu 1 : 400 sofortigen Niederschlag. Die sich in den ersten Minuten bildenden Kristalle sind kleine flügelige Aggregate, fast amorph. Eine Kristallisation erfolgt erst nach längerem Stehen in der feuchten Kammer. In Verdünnungen über 1 : 400 hinaus bis etwa 1 : 1000 — wo kein sofortiger Niederschlag mehr auftritt — bilden sich gleichfalls noch nach längerer Zeit in der feuchten Kammer Kristalle. Darüber hinaus entstehen Kristalle erst beim Eintrocknen des Reaktionstropfens. Die flügeligen unregelmäßigen Kristallaggregate, die in den ersten Minuten entstanden sind, sind zur Erkennung unbrauchbar. Nach längerer Zeit aber haben sich sehr regelmäßig geformte, quadratische und rechteckige, äußerst dünne Plättchen, einzeln oder in Aggregaten, gebildet. Neben diesen eindeutig kenntlichen Formen finden sich recht häufig auch große flügelige Aggregate aus einzelnen unregelmäßig gestalteten Kristallen in allen Übergängen zu den Quadrat- und Rechteckformen. Die Größe ist sehr wechselnd: In höherer Konzentration, wo sich bald ein Niederschlag bildet, sind die Einzelformen kleiner (30 bis 50 μ durchschnittlich). Über 1 : 1000 werden 200 μ große Kristalle ziemlich häufig. Durchschnittliche Größe 40 bis 60 μ (die Aggregate selbst sind natürlich entsprechend größer).

Als Reagenzien wurden Nitrat, Azetat und Sulfat verwendet. Nitrat und Azetat sind ziemlich gleichwertig. Am vorteilhaftesten verwendet man Zinksulfat. Während mit Nitrat und Azetat unregelmäßig-flügelige Aggregate, die zur Erkennung von Heptylat unbrauchbar sind, vorherrschen, bilden sich mit Zn-Sulfat fast ausschließlich die ungemein charakteristischen Quadrat- und Rechteckformen.

1 : 3000 (13 γ) etwa stellt die Grenze dar, wo sich mit Zn-Sulfat noch kenntliche Kristalle von Zn-Heptylat bilden; Vorbedingung ist aber, daß kein zu großer Überschuß von Reagens verwendet wird. Es ist auch notwendig, fortlaufend in kurzen

Intervallen zu beobachten, um eben den Moment zu treffen, wo schon das Heptylat, noch nicht aber das in Wasser leicht lösliche überschüssige Zn-Sulfat auskristallisiert. Über die Konzentration von 1 : 3000 hinaus bilden sich zwar noch Aggregate beim Eintrocknen, mannigfache flügelige Bildungen, die von ähnlichen Formen des Zn-Capronats nicht zu unterscheiden sind.

Zn-Heptylat ist in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich. Die Kristalle sind meist so dünn, daß sie keine deutliche Doppelbrechung aufweisen. An vereinzelten dickeren Kristallen ist gerade Auslöschung festzustellen.

Freie Heptylsäure reagiert nicht mit anorganischen Zn-Salzen, sondern nur mit Zn-Azetat. Es bilden sich ganz dieselben Formen wie aus dem Ammonsalz; die flügeligen, nicht eindeutig kenntlichen Kristalle herrschen aber vor. Ähnliche büschelig-flügelige Aggregate (mit Azetat als Reagens) bilden sich auch aus freier n- und i-Capronsäure und n- und i-Valeriansäure. Eine Unterscheidung ist unmöglich. Mit Zinkoxyd treten wohl mit allen diesen freien Säuren Kristallbildungen auf, die Kristallformen sind aber für eine eindeutige Identifizierung kaum brauchbar, so daß sich auf jeden Fall die Überführung in eine leicht lösliche Salzform vor Ausführung der Reaktion empfiehlt.

n-Zinkcapronat (Abb. 31). Von den typischen Formen des Zn-Heptylats ganz verschieden kristallisiert das n-Zn-Capronat. Die Grundformen sind flache sechsseitige Kristalle. Durchschnittlich etwa doppelt so groß als das Zn-Heptylat (80 bis 100 μ). Regelmäßig oder unregelmäßig geformte, langgestreckte oder gleichseitige Sechseckformen, einzeln oder in mannigfachen Aggregaten. Daneben — die typischen Formen der Masse nach weit übertreffend — flügelige Aggregate, ähnlich wie sie auch beim Zn-Heptylat auftreten. Die Unterscheidung zwischen n-Capronat und Heptylat ist also nur an den Rechteckformen, bezw. den Sechseckformen möglich. Konzentrationen bis etwa 1 : 150 geben sofort einen Niederschlag. Höhere Verdünnungen erst beim Abdunsten des Lösungsmittels. Von den Reagenzien verhalten sich Zn-Sulfat und Nitrat ziemlich gleichwertig. Azetat ist weniger brauchbar. Bei längerem Stehen in der feuchten Kammer, bezw. beim sehr langsamen Eintrocknen bilden sich dick-körperliche, unregelmäßige, pyramiden- oder kegelartige Formen, wie sie

bei anderen Zn-Salzen meist überhaupt nicht und wenn, so doch ganz vereinzelt, gefunden wurden. Manchmal sind diese kegelförmigen Bildungen überhaupt das erste, was sich (meist an der Oberfläche des Reaktionstropfens) bildet. In Alkohol ist n-Zn-Capronat sehr leicht löslich. Die Kristalle sind in der Mehrzahl so dünn, daß sie unter gekreuzten Nicols nicht aufleuchten. Dickere Formen zeigen Auslöschung parallel zur längeren Kante. Gut kenntliche Formen, die auch von i-Capronat zu unterscheiden sind, bilden sich nur bis zu Verdünnungen von 1 : 200 (etwa 200 γ). Die Kristalle aus Verdünnungen, die darüber hinaus liegen, lassen im allgemeinen nur erkennen, daß eine höhere Säure (Valerian- oder Capronsäure) vorhanden ist.

i-Zinkcapronat (Abb. 32). Ähnlich wie bei Heptylat und n-Capronat erhält man auch bei i-Capronat die besten Formen mit Zn-Sulfat, weniger gut ausgebildete mit Zn-Azetat; es entstehen dann vorherrschend Aggregate und flügelige Bildungen, was die Unterscheidung gegenüber dem n-Capronat nur erschwert. Noch aus Lösungen um 1 : 100 tritt sofortige Kristallbildung ein. (Die Wasserlöslichkeit des n-Zn-Valerats ist bedeutend größer; höchstens aus Lösungen in einer Konzentration von 1 : 30 bis 1 : 35 treten noch nach wenigen Minuten Kristalle auf.) In Verdünnungen darüber hinaus bilden sich Kristalle erst beim Abdunsten des Lösungsmittels. In Konzentrationen von 1 : 100 ist eine Unterscheidung von n- und i-Zn-Capronat leicht und eindeutig möglich. Wohl ist die Grundform dieselbe: das flache, langgestreckte Sechseck. Auslöschung parallel zur Längskante. Auch rhombische oder trapezförmige Formen treten mitunter auf, manchmal auch Annäherungen an die Rechteckform. Der Habitus des n- und des i-Zn-Capronats ist jedoch ein gänzlich verschiedener. Während bei n-Capronat wenig gut ausgebildete, flügelartige, ganz dünne Kristallaggregate vorherrschen, kommt es bei i-Zn-Capronat immer zur Ausbildung gut entwickelter, meist langgestreckter, flacher, sechseckiger Kristalle, meist in Aggregaten. Die Größen sind sehr verschieden: 30 bis 200 μ etwa. Verwendet man Azetat als Reagens, so ist eine Unterscheidung gegenüber dem n-Capronat nicht möglich. Bis zu Verdünnungen von etwa 1 : 300 bilden sich nach längerem Stehen, wenn das Lösungsmittel schon zum Teil abgedunstet ist, gut kenntliche Formen. In Ver-

dünnungen darüber hinaus entstehen Kristalle, die zum Teil auch annähernd rechteckigen Umriß zeigen und ähnlich auch bei anderen Zn-Salzen aus stärkeren Verdünnungen beim Eintrocknen entstehen. (Nur sind es beim Heptylat meist ganz dünne, flache Rechtecke, während es beim i-Zn-Capronat langgestreckte, rechteckige, ziemlich dicke Prismen sind.) Diese Kristalle treten bis 1 : 1000 auf. i-Zn-Capronat ist in Wasser schwer löslich, nur ganz langsames Abschmelzen der Kanten. In Alkohol leicht löslich.

n- und i-Zinkvalerat (Abb. 33). In Konzentrationen von 1 : 50 bis 1 : 200 kristallisieren die Zinksalze der beiden Säuren in radiären Aggregaten aus meist langen flachen Prismen, schiefwinkelig oder rechtwinkelig ausgebildet, ganz so wie sie Behrens abbildet. Es wurde wieder Sulfat als Reagens verwendet; nach Behrens ist auch das Nitrat gut brauchbar.

In den genannten Konzentrationen sind die beiden Säuren nicht mehr voneinander zu unterscheiden, wohl aber sind sie von den höheren Säuren auseinanderzuhalten, da diese nie ähnliche Bildungen zeigen. i-Zn-Valerat ist (nach Behrens) 1 : 90 in Wasser löslich, in Alkohol ist es schwerer löslich.

Es wurde auch die Zn-Salzbildung aus ziemlich hoch konzentrierten Lösungen des Ammon-, bezw. Na-Salzes der beiden Säuren untersucht, wobei sich die Kristalle des Reaktionsproduktes schon nach wenigen Minuten bilden (Reiben mit einem Glasstab beschleunigt die Kristallbildung sehr). Eine Unterscheidung ist sehr leicht möglich. n-Zn-Valerat zeigt einen mehr blättrigen Habitus im Vergleich zum i-Zn-Valerat. Ein durchschnittlicher Unterschied zwischen den beiden Salzen liegt auch darin, daß das n-Zn-Valerat vorherrschend aus rechteckigen oder rhombischen Kristallplättchen (meist sehr dünn) besteht, einzeln oder in den verschiedensten — vorherrschend aber doch radiären — Aggregaten; bei i-Zn-Valerat bilden sechseckige Kristalle — einzeln oder in Aggregaten — die Hauptmasse. Verschiedenste Größen. Eine Verwechslung mit höheren Salzen ist ganz ausgeschlossen, schon der habituelle Unterschied ist auffallend.

Die beiden Valerate sind also nur in höchsten Konzentrationen voneinander und nur in mäßigen Verdünnungen (bis 1 : 200) von den anderen Säuren zu unterscheiden.

Zink stellt also nicht nur für Milchsäure das beste Reagens dar,

das wir besitzen. n- und i-Capronat sind eindeutig nur in größeren Mengen nachzuweisen und voneinander zu unterscheiden. Noch tiefer liegt die Erkennungsgrenze für n- und i-Zn-Valerat. Sehr wertvoll ist dagegen das Zn für den Nachweis von Heptylaten.

Es wurde auch untersucht, wie sich die Salze im Gemisch miteinander verhalten. In drei verschiedenen Konzentrationen wurde im Gemisch je zweier Salze die gegenseitige Beeinflussung untersucht. Zn-Heptylat zeigt so gut wie keine Beeinflussung sowohl in der Kristallform als auch in der Erfassungsgrenze. Bei den anderen Salzen wird die Erfassungsgrenze ziemlich herabgedrückt. Zn-Laktat zeigt sich im Gemisch bis etwa 1 : 500 kaum beeinflußbar. Darüber hinaus treten oft Hemmungen auf. Besonders durch Formiat wird die Kristallisation sehr erschwert. Dabei sind in stärkeren Verdünnungen — nicht nur bei Gegenwart von Formiat, sondern auch mit anderen Salzen — die Aggregate des Zn-Laktats nicht kompakt, sondern feinästig verzweigt; trotzdem sind sie aber leicht erkennbar, sowohl im Habitus als auch an der Alkoholunlöslichkeit.

Bleisalze.

Wie die eingehende Untersuchung ergab, ist Blei zur Identifizierung der flüchtigen Fettsäuren nicht geeignet, mit Ausnahme von Bleiformiat, das in Form charakteristischer langer, stark lichtbrechender Prismen zur Ausbildung gelangt (siehe Behrens). Wegen der verhältnismäßig hohen Wasserlöslichkeit (1 : 60) wird das Bleisalz an Brauchbarkeit weit vom Cersalz übertroffen.

8. Kobalt- und Nickelsalze.

Noch weniger brauchbar sind Kobalt- und Nickelsalze, mit denen durchweg negative Resultate erzielt wurden. Kobalt ist nur — wie schon Behrens angibt — zur Identifizierung von Milchsäure gut brauchbar, ohne jedoch das Zinksalz zu übertreffen.

Zusammenfassung der Methodik des mikrochemischen Nachweises der flüchtigen Fettsäuren.

Anilide, Hydrazide und Benzylidenverbindungen kommen hauptsächlich nur zur Identifizierung einzelner Säuren, die in größerer

Menge vorliegen, in Betracht. Für den eigentlichen mikrochemischen Nachweis der flüchtigen Fettsäuren ist nur die Überführung in Salze brauchbar.

Ameisensäure und Formiate sind am besten als Cersalz nachzuweisen. Erfassungsgrenze (unter optimalen Bedingungen) 6 bis 7 γ. Keine Störung durch andere Säuren. Sind neben dem Formiat keine anderen Salze vorhanden, so ist auch Thorium recht gut brauchbar. Erfassungsgrenze 40 γ. Weiters kommt Fällung als Mercuro- und Silbersalz in Frage. Sehr charakteristisch ist — bei allerdings nur ziemlich niederer Erfassungsgrenze (300 γ) — das Mercurosalz. Nicht viel empfindlicher ist das Silbersalz, gibt aber bei weitem nicht so charakteristische Kristallformen. Die beiden Salze sind aber gegen die Anwesenheit geringer Mengen anderer Säuren sehr empfindlich: die Reaktion versagt dann.

Essigsäure und Azetate. So wertvoll auch die von Krüger-Tschirch ausgearbeiteten Methoden sind, so werden sie doch von der Kupferkarbonatfällung sowohl durch Empfindlichkeit als auch Eindeutigkeit weit übertroffen. Azetate sind bis 16 γ, freie Essigsäure bis 40 γ nachweisbar. Recht charakteristisch sind auch die Kristalle des Thoriumsalzes, wie sie beim Erhitzen entstehen. Die Erfassungsgrenze liegt wenig über 100 γ, die Reaktion ist aber — wie auch die mit Kupferkarbonat — von der Gegenwart anderer Salze weitgehend unabhängig. Silber- und Quecksilbersalze sind wieder nur in reiner Lösung brauchbar. Die Formen des Hg-Salzes sind recht charakteristisch, wenn die Reaktion auch nicht besonders empfindlich ist (130 γ). Eine ganz ähnliche Erfassungsgrenze zeigt das Ag-Salz, ist aber vom Ag-Propionat nicht zu unterscheiden.

Propionsäure und Propionate. Mit Ausnahme ganz hoher Konzentrationen ist ein exakter eindeutiger Nachweis nur als Mercurosalz möglich, und zwar nur dann, wenn keine anderen Säuren, bezw. Salze vorhanden sind. Erfassungsgrenze 250 bis 300 γ für Salze, wenn die freie Säure vorliegt noch tiefer. Das Silbersalz hat fast genau die gleiche Kristallform wie das Azetat. Das Kupfersalz (Erfassungsgrenze 40 bis 60 γ) ist — mit Aus-

nahme ganz hoher Konzentrationen — vom Butyrat nicht zu unterscheiden. Das Cersalz hat ganz ähnliche Kristallform wie das Butyrat und Valerat.

Buttersäure und Butyrate. Eine eindeutige Unterscheidung der n- und i-Säure ist nur möglich, wenn sie einzeln vorkommen: Fällung als Ag- oder Hg-Butyrat. Besonders das Ag-Salz ist gut brauchbar. n- und i-Butyrate sind eindeutig nachweisbar bis zu einer Erfassungsgrenze von 80, bezw. 160 γ. Ähnlich unterscheiden sich auch die Hg-Salze recht gut, sowohl voneinander als auch gegenüber anderen Säuren bis zu einer Erfassungsgrenze von 80 γ (n-Butyrat) und 200 γ (i-Butyrat). Für die freien Säuren liegen die Erfassungsgrenzen bedeutend tiefer. Im Gemisch aber mit propionsauren Salzen sind n- und i-Butyrate nicht eindeutig zu erkennen. Das Cersalz (Erfassungsgrenze 200 γ) ist von Propionat und Valerat nicht zu unterscheiden. Die Kupfersalze haben mit dem Propionat sehr ähnliche Kristallformen und ähnliche Löslichkeit gemeinsam (Erfassungsgrenze 40 γ). Wegen der überaus charakteristischen Kristallformen, wie sie bei der Sublimation entstehen, sei für n-Buttersäure auch das auf Anilid hingewiesen, das eine absolut eindeutige Unterscheidung dieser Säure von allen anderen (auch Propionsäure und i-Buttersäure) ermöglicht, wenn auch die Erfassungsgrenze nicht an die der Salzreaktionen heranreicht.

n-Valeriansäure und n-Valerate. Das Cersalz ist zur Identifizierung unbrauchbar. Silber und Mercurosalz kommen nur für die rein vorliegende Säure (Salz) in Betracht. Als Hg-Salz ist eine eindeutige Identifizierung bis 1 : 500 (80 γ) möglich (Erfassungsgrenze 1 : 2000). Ähnliche Brauchbarkeit und Erkennungsgrenze weist das Silbersalz auf. Bedeutend weniger empfindlich und vom i-Salz nur in hohen Konzentrationen zu unterscheiden ist das Zinksalz; allen anderen Säuren gegenüber aber sind es sehr charakteristische Formen. Zur Identifizierung (auch in Gemischen) am besten geeignet ist das Kupfersalz (Erkennungsgrenze 1 : 400).

i-Valeriansäure und i-Valerate. Ist die Säure (bezw. das Salz) allein vorhanden ohne Beimischung anderer Säuren, bezw. Salze, so ist der Nachweis als Hg-Salz (bis 80 γ) oder als Ag-

Salz (bis 50 γ) eindeutig. Im Gemisch ist der Nachweis der i-Valeriansäure und ihrer Salze nur als Cu-Salz möglich (Erfassungsgrenze 80 γ). Das Cersalz hat dieselbe Kristallform wie Butyrat und Propionat. Auch das Zinksalz kommt — ähnlich wie bei der n-Säure — nur zum Nachweis verhältnismäßig hoher Konzentrationen in Betracht.

n-Capronsäure und n-Capronate. Quecksilber, Silber und Cer sind zum Nachweis unbrauchbar, da die Kristallformen wenig differenziert sind und sich von denen der Heptylsäure und Caprylsäure kaum unterscheiden. Zur Identifizierung brauchbar ist das Cu-Salz (Erfassungsgrenze 135 γ) und das Zn-Salz, das sich eindeutig von den höheren und niederen Säuren unterscheidet; von i-Capronat ist es jedoch nur bis zu einer Grenze von 1 : 100 zu erkennen.

i-Capronsäure und i-Capronate. Cer, Silber und Quecksilber versagen wie bei allen höheren Säuren. Charakteristisch ist das Cu-Salz bis zu einer Erkennungsgrenze von etwa 135 γ. Gut brauchbar ist auch das Zn-Salz bis zu einer Erkennungsgrenze von 200 γ (gegenüber den höheren und niederen Säuren). Von n-Zn-Capronat ist eine Unterscheidung nur bis zu 400 γ möglich.

Heptylsäure und Heptylate. Ein eindeutiger Nachweis ist wieder nur als Cu- und Zn-Salz zu führen. Als Cu-Salz ist Heptylsäure bis 50 bis 60 γ erfaßbar. Noch eindeutiger ist der Nachweis als Zn-Salz (Erfassungsgrenze 10 bis 13 γ). Beide Reaktionen gehen auch in Gemischen.

Caprylsäure und Caprylate sind kaum mehr eindeutig erfaßbar. Fast mit allen Salzen entstehen amorphe Bildungen. Eventuell zur Erkennung heranzuziehen ist die Fällung als Cu-Salz.

Milchsäure und Laktate. Bestimmte Anhaltspunkte für die Gegenwart von Milchsäure oder Laktaten können aus Kupfer- und Thoriumsalz gewonnen werden. Der beste mikrochemische Nachweis, der auch im Gemisch mit anderen Salzen wenig gehemmt wird, ist die Fällung als Zn-Laktat (Erfassungsgrenze 10 bis 13 γ).

Für die Praxis der mikrochemischen Untersuchung hat sich folgender Gang als praktisch erwiesen: Als erstes wird die Kupfersalzdarstellung versucht. Es ist die schnellste, eindeutigste und im allgemeinen (mit Ausnahme der Ameisensäure) empfindlichste Probe, ob überhaupt flüchtige Fettsäuren vorliegen: Hinweis auf große Mengen Ameisensäure, eindeutiger Nachweis von Azetat, Hinweis oder eindeutiger Nachweis von höheren Säuren. Parallel wird das Cersalz untersucht: Eindeutiger Nachweis von Ameisensäure, Hinweis auf höhere Säuren. Drittens Zinksalzprobe: Nachweis von Laktat und Heptylat, Hinweis oder Nachweis anderer höherer Säuren. Viertens: Silber- oder Quecksilbersalzdarstellung mit einem besonders gereinigten Destillat. Schließlich: Eventuell Überprüfung von Azetat und Laktat als Thoriumsalz.

Auf Grund der angegebenen Deckglasreaktionen lassen sich natürlich nur ziemlich rohe quantitative Schätzungen durchführen; meist wohl zu niedrige Schätzungen. Zusammen aber mit dem Titrationswert eines Destillates lassen sich doch recht brauchbare Vergleichswerte für einzelne Säuren in einem Gemisch gewinnen.

Für die Aufarbeitung von Gemischen wird sich daher die Anwendung des einen oder anderen Trennungsganges empfehlen, weil dadurch eine, wenn auch nicht quantitative Zerlegung des Gemisches erreicht wird, was die Identifizierung einzelner Säuren ungemein erleichtern und empfindlicher gestalten kann. So lassen sich nach Behrens-Kley bei der Destillation die niederen Säuren, Ameisensäure, Essigsäure und zum Teil auch Propionsäure, zurückhalten, wenn man die freien Säuren eines Gemisches zu etwa einem Drittel von der Gesamtsäure an Kalk bindet. Buttersäure und Valeriansäure destillieren über, da sie bedeutend weniger Affinität zum Ca zeigen als die niederen Säuren. Auch die verschiedene Wasserlöslichkeit, z. B. der Kupfersalze, der Zinksalze, der Bariumsalze oder anderer, wird man zur Trennung heranziehen.

Liegen größere Säuremengen vor, so läßt sich auch der ganze Trennungsgang, wie ihn Behrens-Kley angibt, durchführen. Eine vorläufige mikrochemische Untersuchung gibt genügend Anhaltspunkte, welcher Trennungsgang im Einzelfall einzuschlagen ist.

Tabelle 1[8]).

Cersalze.

	Erfassungsgrenze Verdünnung 1 :	γ	
Formiat	6000	6—7	
Azetat	1000	40	
Propionat	500	80	Die Erkennungsgrenze
n-Butyrat	300	130	liegt durchschnittlich
i-Butyrat	300	130	⅓ bis ¼ des Wertes
n-Valerat	700	60	der Erfassungsgrenze
i-Valerat	500	80	niedriger.
n-Capronat	1200	33	
i-Capronat	800	50	
Heptylat	2000	20	
Caprylat	4000	10	

Tabelle 2.

Thoriumsalze.

	Erfassungsgrenze Verdünnung 1 :	γ	Erkennungsgrenze Verdünnung 1 :	γ
Formiat	1200—1400	30—33	1000	40
Azetat	400	100	400	100
Propionat	400	100	100	400
n-Butyrat	1000	40	?	?
i-Butyrat	800	50	?	?
n-Valerat	1600	25	?	?
i-Valerat	1000	40	?	?
n-Capronat	2000	20	?	?
i-Capronat	1700	24	?	?
Heptylat	5000	8	?	?
Caprylat	5000	8	?	?
Laktat	400	100	400	100

[8]) Unter Erfassungsgrenze ist jene Menge, bezw. Verdünnung verstanden, die überhaupt noch Kristallbildungen ergibt. Mit Erkennungsgrenze dagegen bezeichnen wir jene Menge, bezw. Verdünnung, bei der noch gut kenntliche Kristalle entstehen, die sich eindeutig von den entsprechenden Salzen anderer Säuren unterscheiden lassen.

Tabelle 3.

Mercurosalze.

	Erfassungsgrenze		Erkennungsgrenze	
	Verdünnung 1 :	γ	Verdünnung 1 :	γ
Formiat	130	300	130	300
Azetat	350	115	300	130
Propionat	400	100	200	200
n-Butyrat	1000	40	400	100
i-Butyrat	700	60	400	100
n-Valerat	2000	20	500	80
i-Valerat	1000	40	500	80
n-Capronat	7000	6	?	?
i-Capronat	6000	7	?	?
Heptylat	7000	6	?	?
Caprylat	7000	6	?	?

Tabelle 4.

Mercurosalze (aus der freien Säure).

	Erfassungsgrenze		Erkennungsgrenze	
	Verdünnung 1 :	γ	Verdünnung 1 :	γ
Ameisensäure	10	4000	10	4000
Essigsäure	über 10		über 10	ähnlich
Propionsäure	unter 100		unter 100	ähnlich
n-Buttersäure	350	115	300	130
i-Buttersäure	100	400	?	?
n-Valeriansäure	1.000	40	?	?
i-Valeriansäure	600	65	?	?
n-Capronsäure	7.000	6	?	?
i-Capronsäure	3.000	14	?	?
Heptylsäure	20.000	2	?	?
Caprylsäure	30.000	1—2	?	?

Tabelle 5.

Silbersalze.

	Erfassungsgrenze		Erkennungsgrenze	
	Verdünnung 1 :	γ	Verdünnung 1 :	γ
Formiat	140	290	wenig tiefer	
Azetat	400	100	wenig tiefer	
Propionat	400	100	wenig tiefer	
n-Butyrat	750	55	400	100
i-Butyrat	500	80	400	100
n-Valerat	2.000	20	500	80
i-Valerat	750	55	500	80
n-Capronat	7.000	6	?	?
i-Capronat	4.000	10	?	?
Heptylat	10.000	4	?	?
Caprylat	über 10.000	unter 4	?	?

Tabelle 6.

Kupfersalze.

	Erfassungsgrenze		Erkennungsgrenze	
	Verdünnung 1 :	γ	Verdünnung 1 :	γ
Formiat	100	400	100	400
Azetat	2.500	16	2.500	16
Propionat	2.000	20	500	80
n-Butyrat	2.000	20	500	80
i-Butyrat	2.000	20	500	80
n-Valerat	2.000	20	400	100
i-Valerat	2.000	20	300	135
n-Capronat	4.000	10	300	135
i-Capronat	2.000	20	300	135
Heptylat	10.000	4	500	80
Caprylat	15.000	2—3	?	?
Laktat	500	80	500	80

Tabelle 7.

Zinksalze.

	Erfassungsgrenze		Erkennungsgrenze	
	Verdünnung 1:	γ	Verdünnung 1:	γ
Laktat	3.500	12	3.500	12
Milchsäure	3.000	13	3.000	13
Caprylat	10.000	4	?	?
Heptylat			3.000	13
n-Capronat			200	200
i-Capronat			300	135
n-Valerat			200	200
i-Valerat			200	200

Zum Nachweis in der Pflanze.

Es handelt sich durchwegs um Blütenmaterial, das mikrochemisch auf flüchtige Fettsäure untersucht wurde.

Die frisch gesammelten Blüten werden in 96%igem Alkohol aufgenommen, das Material auf der Presse scharf abgepreßt, der Rückstand mit Wasser aufgekocht und neuerlich abgepreßt. Die beiden Preßsäfte werden vereinigt, filtriert und auf dem Wasserbad, nachdem noch mit Soda schwach alkalisch gemacht worden war, auf ein kleines Volum eingedampft. Der eingedickte Extrakt wurde mit Phosphorsäure angesäuert und in einem KJELDAHL-Kolben der Destillation unterworfen. Neben den Säuren destillierten auch andere sehr stark riechende Stoffe (Aldehyde?) über. Schon die ersten Tropfen des Destillats sind deutlich saurer. Die Destillation wurde unter ständiger Durchleitung von Wasserdampf — so daß das Volum im Destillierkolben stets unverändert blieb — so lange durchgeführt, bis Lackmuspapier kaum mehr gerötet wurde. Das Destillat wird mit Natronlauge neutralisiert. Die nötige Laugenmenge wurde durch Titration eines kleinen aliquoten Teiles mit 0,1 n-NaOH (gegen Phenolphtalein) berechnet. Die neutralisierten Destillate wurden auf dem Wasserbad zur Trocknung eingedampft. Der Rückstand war meist schmutzig-gelblich und wurde neuerdings im Mikrodestillationsapparat (nach GAWALOWSKI) mit Phosphorsäure destilliert.

Blüten (samt ½ bis 1 cm langen Blütenstielen) von sieben verschiedenen Pflanzen gelangten zur Aufarbeitung:

Valeriana officinalis, *V. montana*, *Rhus typhina*, *Rh. vermicifera*, *Viburnum lantana*, *V. lentago* und *Sambucus nigra*.

Nachdem man keine Anhaltspunkte hatte, in welcher Menge Säuren zu erwarten waren, wurden relativ große Mengen (für eine mikrochemische Bearbeitung) verwendet. Allerdings im Vergleich zu vielen makrochemischen Untersuchungen, wo man von Viertelzentnern und mehr ausging, sind die Mengen als recht gering zu bezeichnen.

Valeriana officinalis. 375 g. (Gewichtsangaben sind durchweg in Frischgewicht ausgedrückt.) Das Destillat wurde in zwei Fraktionen aufgefangen. Nach der zweiten Destillation der ersten Fraktion sind kleine ölige Tröpfchen einer höheren Säure im Destillat vorhanden. Geruch nach Valeriansäure. Die Neutralisation der konzentrierten wäßrigen Lösung wird am Objektträger in der Weise durchgeführt, daß ein Glasstab, der mit Ammoniak benetzt ist, über den Tropfen gehalten wird, dessen Oberfläche so lange eine kräuselnde Bewegung zeigt, bis vollständige Neutralisation eingetreten ist.

1. Fraktion: i-Valeriansäure. Als Cu-, Ag- und Zn-Salz eindeutig nachgewiesen. Da das Silbersalz eindeutig kenntliche Kristalle gibt, liegt die i-Valeriansäure in ziemlich reiner Lösung vor. Auf 100 g Blütenfrischgewicht ergibt sich aus dem Titrationswert ein Gehalt von 0,4 g i-Valeriansäure.

2. Fraktion: Essigsäure. Als Cu-Salz eindeutig sowohl in der Kristallform als auch in den Löslichkeitsverhältnissen.

Ameisensäure. Sphärite des Cersalzes, unlöslich in Wasser und Alkohol.

Valeriana montana. 135 g.

1. Fraktion: i-Valeriansäure. Eindeutig als Cu- und Zn-Salz und als Di-iso-valerylhydrazid (Fp. 182°)[9].

2. Fraktion: Ameisensäure. Eindeutig als Cer-, Didym- und Lanthansalz.

[9] Die Identifizierung als Hydrazid sowie auch die folgende Untersuchung mit Didym und Lanthan wurde von Herrn N. KEMPERLING durchgeführt.

Aus dem Titrationswert berechnet sich ein Gehalt von etwa 0,6 g i-Valeriansäure auf 100 g Frischgewicht.

Rhus typhina. 200 g.

Essigsäure, eindeutig als Cu-Salz.

Ameisensäure. Sphärite des Cersalzes in Wasser und Alkohol unlöslich.

Rhus vernicifera. 345 g.

Essigsäure, als Cu-Salz eindeutig.

Viburnum lantana. 136 g.

i-Valeriansäure. (Verhältnismäßig geringe Menge im Vergleich zu Valeriana.) Als Cu-Salz eindeutig in Kristallform und Löslichkeit.

Essigsäure, als Cu-Salz eindeutig in Kristallform und Löslichkeit.

Ameisensäure. Sphärite des Cersalzes in Wasser und Alkohol unlöslich.

Destillat in zwei Fraktionen. i-Valeriansäure nur in der ersten Fraktion. Ameisensäure ist in der zweiten Fraktion mehr vorhanden als in der ersten.

Viburnum lentago. 210 g.

Essigsäure, als Cu-Salz eindeutig.

Sambucus nigra. 90 g.

Essigsäure, als Cu-Salz eindeutig.

Ameisensäure. Sphärite des Cersalzes in Wasser und Alkohol unlöslich.

Wie die Zusammenstellung bei Wemher[10] zeigt, waren die Blüten dieser Pflanzen, mit Ausnahme von Sambucus nigra, für die i-Valeriansäure (die wir aber auch bei einer nochmaligen Untersuchung auch nicht in Spuren finden konnten) und Essigsäure angegeben wird, noch nicht auf flüchtige Fettsäuren untersucht worden; bei Viburnum soll in den Blättern i-Valeriansäure als Spaltprodukt eines Glykosids (?) vorkommen — das Auftreten von Valeriansäure wurde auch bestätigt —; für Wurzeln und Kraut von Valeriana officinalis werden Valerian-, Butter-, Essig-

[10]) Die Pflanzenstoffe. Jena 1929—1931.

und Ameisensäure angegeben. Für das Vorkommen von Buttersäure haben wir auch bei nochmaliger Untersuchung nicht den geringsten Anhaltspunkt gefunden.

Die verhältnismäßig großen Mengen Säuren, die aus dem aufgearbeiteten Blütenmaterial erhalten wurden, zeigen, daß auch noch aus viel kleineren Mengen, von etwa 30 bis 50 g, der mikrochemische Nachweis möglich sein wird, besonders mit Rücksicht darauf, daß die angewandten Isolierungsmethoden eines Ausbaues und einer Isolierung fähig sind.

Diese wenigen Beispiele wurden nur angeführt, um zu zeigen, daß aus relativ kleinen Mengen Pflanzenmaterial (in der Größenordnung wie bei unseren Aminuntersuchungen, KLEIN-STEINER[11]) die flüchtigen Fettsäuren erfaßt und identifiziert werden können. Da in jedem einzelnen Fall nur eine oder wenige Säuren vorliegen, sind die Schwierigkeiten weit geringer als bei dem Versuch des Nachweises aller Säuren nebeneinander.

Damit ist die Möglichkeit gegeben, die Fettsäuren analog und parallel zu den Aminen zu bestimmen und so an der lebhaft und spezifisch dissimilierenden Blüte beide Reihen der Eiweißabbauprodukte zu untersuchen (siehe KLEIN-STEINER, S. 608).

Hierüber wie auch besonders über die Herkunft der auch sonst mit auffallend großer Regelmäßigkeit gefundenen Ameisen- und Essigsäure soll an anderer Stelle berichtet werden.

[11]) N-Basen im Eiweißabbau höherer Pflanzen. Jahrb. wiss. Bot., 68, 602 (1928).

Gustav Klein und Hans Wenzl, Der mikrochemische Nachweis flüchtiger Fettsäuren in der Pflanze. II.

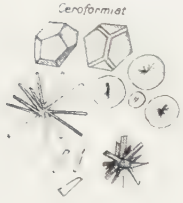


Abb. 1.

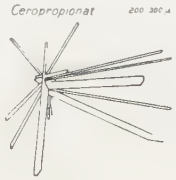


Abb. 2.

Abb. 3.

Abb. 4.

Abb. 5.

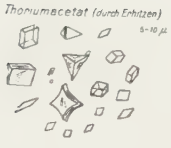


Abb. 6.

Abb. 7.

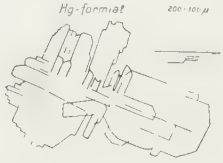


Abb. 8.

Abb. 9.

Abb. 10.

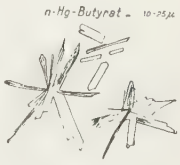


Abb. 11.

Verlag von **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

Gustav Klein und Hans Wenzl. Der mikrochemische Nachweis flüchtiger Fettsäuren in der Pflanze. II.

Abb. 12.

Abb. 13.

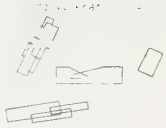


Abb. 14.

Abb. 15.

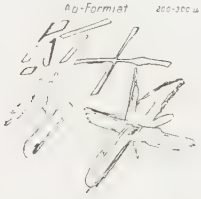


Abb. 16.

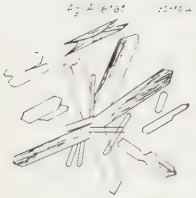


Abb. 17.

Abb. 18.

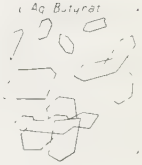


Abb. 19.

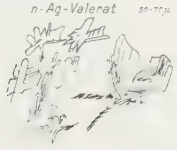


Abb. 20.

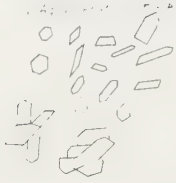


Abb. 21.

Verlag von **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

Gustav Klein und Hans Wenzl, Der mikrochemische Nachweis flüchtiger Fettsäuren in der Pflanze. II.

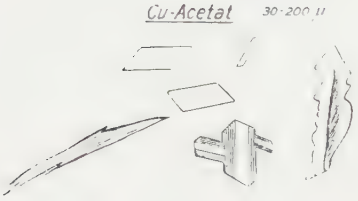


Abb. 22.

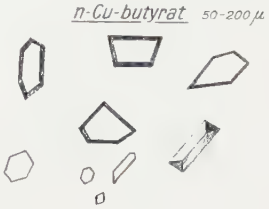


Abb. 23.

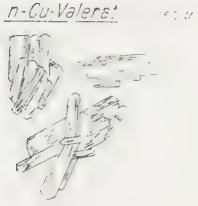


Abb. 24.

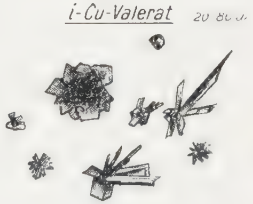


Abb. 25.

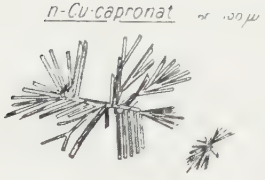


Abb. 26.

Abb. 27.

Verlag von **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

Gustav Klein und Hans Wenzl. Der mikrochemische Nachweis flüchtiger Fettsäuren in der Pflanze. II.

Abb. 28.

Abb. 29.

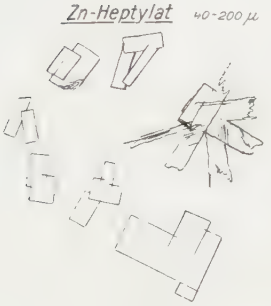


Abb. 30.

Abb. 31.

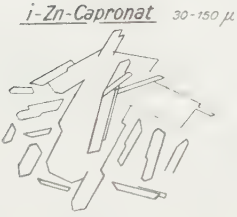


Abb. 32.

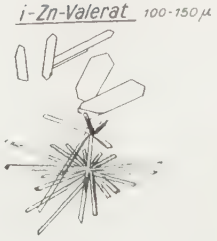


Abb. 33.

Verlag von **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

Notiz über die Verwendung von Sand beim Zentrifugieren von Niederschlägen.

Von

Sverre Stene.

Statens Institut for Folkehelsen.

(Eingelangt am 12. Dezember 1931.)

Beim Zentrifugieren von Niederschlägen in der Mikroanalyse stößt man oft auf zwei Schwierigkeiten. Wenn man konische Gläser von 15 cm^3 Inhalt verwendet, preßt sich der Bodensatz oft derart zusammen, daß er durch bloßes Schütteln mit der Waschflüssigkeit nicht aufgeschlämmt wird. Verwendet man zylindrische Gläser und hat man einen Bodensatz, der sich nicht gut zusammenpreßt, dann kann beim Abstellen der Zentrifuge ein unerwünschtes Aufwirbeln erfolgen.

Diese zwei unangenehmen Erscheinungen kann man durch Einfüllen von ein wenig Sand in das Zentrifugenglas vermeiden. Der Sandzusatz hat zwei Wirkungen. Erstens reißt er den Niederschlag zu Boden, so daß er nicht aufgewirbelt wird. Zweitens dient er dazu, bei dem Auswaschen den Bodensatz beim Schütteln mit der Waschflüssigkeit loszukratzen und aufzuwirbeln.

Den Sand habe ich in zwei Korngrößen angewendet: 1. Gereinigter Seesand p. a., mit einer Korngröße von weniger als $^1/_2$ mm. 2. Merck's Quarzsand, gewaschen und geglüht. Die Körner sind hier meistens etwas in der Länge gestreckt und von einer größten Länge von 2 bis 5 mm.

Für die meisten Zwecke habe ich den gekörnerten Quarz als besonders geeignet gefunden. Ich verwende von diesem im Spitzgläschen etwa fünf Körner und im zylindrischen eine Schicht von ungefähr 5 mm Höhe. Beim Auswaschen gebe ich zuerst nur ein wenig der Waschflüssigkeit zu, um kräftig schütteln zu können. Dann gebe ich den Rest hinzu und schüttle vorsichtig. Bei der Verwendung von Sand muß ein wenig mehr Waschflüssigkeit verwendet werden.

Ein anderer kleiner Kniff, der nicht überall bekannt ist, ist das Eingießen von ein wenig Wasser in die Zentrifugenhülse vor dem

Einsetzen des Glases. In diesem Wasser schwimmt das Zentrifugenglas, wodurch beim Zentrifugieren zwischen Metallhülse und Zentrifugenglas ein Wassermantel entsteht, der als Stoßdämpfer wirkt und ein Zerbrechen des Zentrifugenglases verhindert.

Beitrag zur Mikrochemie des Saccharins.

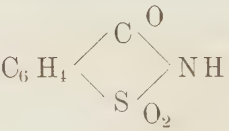
Von

M. Wagenaar.

Rotterdam.

(Eingelangt am 17. Dezember 1931.)

Saccharin (Ortho-Sulfaminbenzoesäure-anhydrid).



Löslichkeit:
1 Teil in 1000 Teilen kaltem Wasser.
1 Teil in 100 Teilen kochendem Wasser.
Leicht löslich in Alkohol.
Weniger leicht in Äther.
Noch weniger leicht in Chloroform und Benzol.

Saccharin durch Sublimation: Die Verbindung sublimiert langsam, ohne erst zu schmelzen, nach Anhauchen entstehen sternförmige kristallinische Beschläge mit Additionsfarben in Längerichtung des Kristalls. Auch oft Parallelogramme mit spitzem Winkel von 66°, lebhaft polarisierend, bald positive, bald negative Doppeltbrechung, schräg auslöschend unter 16°.

Saccharin durch Präzipitation: Saccharin löst sich leicht in Alkalihydroxyd oder Ammoniak und wird hieraus von verdünnten Mineralsäuren gefällt. Aus wässeriger Lösung wird Saccharin durch Mineralsäure prachtvoll kristallinisch erhalten, dadurch, daß die an und für sich geringe Löslichkeit von der Säure zurückgedrängt wird.

Auch Salzlösungen vermögen bisweilen Saccharin in charakteristischen Quadraten zu fällen.

Bald entstehen sehr charakteristische Vierecke, mit spitzem Winkel von 58° und Substraktionsfarben in Längerichtung des Kristalls.

Eine sehr schöne Methode ist, die Kristalle in einer Mischung von Aceton und Wasser zu lösen: nach Verdunsten des Acetons kristallisiert die Verbindung in prachtvollen Quadraten aus.

Kristallbildung mit Silbernitrat: Eine Lösung vom Natriumsalze des Saccharins (1 : 100) bildet mit einem Tropfen Silbernitratlösung eine weiße Trübung von Mikrorosetten, die man leicht zur Umkristallisation in Lösung bringen kann, wenn man einen Tropfen Ammoniak an einem Glasstabe in der Nähe hält, bis sich die Flüssigkeit ganz geklärt hat. Nach Abdunsten des Ammoniaks, wo nötig unter gelindem Erwärmen, bilden sich die Kristalle des Silbersalzes recht schön aus.

Erfassungsgrenze: 0,025 mg (1 : 100).

Kristallbildung mit Cadmiumsalzen: Mit diesen Salzen, insbesondere dem Sulfat oder Azetat, bilden sich in Lösungen des Natriumsalzes oder in Lösungen des Saccharins bald sehr schöne prismatische Kristalle, von einem Rhomboeder zugespitzt, die Kristalle sind tadellos ausgebildet.

Auch v. Zijp hat diese Kristallbildung beschrieben.

Grenze des Nachweises: 0,025 mg (1 : 200).

Kristallbildung mit Pyridin und Kupfersalzen: Mit diesem Reagens, neuerdings von Zwikker entdeckt und von ihm beschrieben als eine schöne Reaktion auf Barbitale, bildet sich sogleich eine Menge sehr schöner Kristalle von quadratischen Tafeln oder prismatischen Kristallen mit lebhaften Polarisationsfarben und prachtvollem Dichroismus von Dunkelblau bis zu ganz farblos.

Erfassungsgrenze: 0,02 mg (1 : 300).

Kristallbildung mit Quecksilberchloriden: Mit einer verdünnten Sublimatlösung bilden sich sofort abgestumpfte Prismen, oft blumenartig ausgewachsen, mit einer starken Neigung zur Zwillingsbildung. Substraktionsfarben in Längerichtung, oft wie eine Säge gezähnt und ausgeschnitten.

Erfassungsgrenze: 0,01 mg (1 : 300).

v. Zijp empfiehlt auch Kratzen und Reiben der Lösung, wenn Kristallbildung versagt.

Kristallbildung mit Jodlösung: Eine Lösung des Natriumsalzes oder des Saccharins bildet mit einem Tropfen Jodlösung (in Kaliumjodid) prachtvolle dunkle Nadeln und haarförmige Kristalle, schwach dichroitisch, manchmal auch schöne Quadrate, braunfarbig und tadellos ausgebildet.

Eine niemals fehlgehende Methode ist, die Lösung mit verdünnter Salzsäure zu befeuchten, einen Tropfen Wasserstoffperoxydlösung und weiter einige winzige Kristalle von Kaliumjodid zuzusetzen.

Erfassungsgrenze: 0,01 mg (1 : 300).

Beim Erhitzen des Saccharins mit Alkali tritt bald Zersetzung ein unter Bildung einer gelbbraunen Färbung.

Der Stickstoff entweicht in der Form von Ammoniak und läßt sich auf mikrochemische Weise als Platindoppelsalz nachweisen. Befeuchtet man den Rückstand mit verdünnter Salzsäure, so vermag man nach Abdampfen und Erhitzen ein Sublimat von Benzoesäure zu erhalten, das durch Umkristallisieren näher identifiziert werden kann, während sich im Rückstand dieses Sublimats der Sulfatrest mittels Benzidin nachweisen läßt.

Alle genannten Reaktionen wurden auch nachgeprüft durch Ausschütteln von Limonaden, Bieren und Spirituosen, die ausdrücklich mittels Saccharins gesüßt waren. Diese Getränke wurden mit Äther ausgeschüttelt und nach Abdunsten der Rest auf genannte Weise geprüft. 20 mg Saccharin waren ohne Schwierigkeit wiederzufinden.

Saccharin ist ein Süßstoff, der leider nicht durch charakteristische Reaktionen identifiziert werden kann.

Diese sind so spärlich oder fehlen sogar ganz, daß die einzige Methode, die Verbindung in Nahrungs- und Genußmitteln nachzuweisen, die ist, das anwesende Saccharin nach Ausschütteln an seinem süßen Geschmack zu erkennen.

Dies ist freilich ein Mittel, das oft zum Ziele führt, aber als Methode einen Chemiker nicht zu befriedigen vermag.

Die nähere Untersuchung eines Abdunstungsrestes kann man leicht auf mikrochemischem Wege durchführen, wozu die genannten Salze sich besonders eignen.

Beurteilung dieser Saccharinreaktionen:

Am besten erkennt man nach meinem Befund das Saccharin mittels des Kupfersalzes und mit Pyridin.

Gleichwertig mit dieser Reaktion ist die Erkennung als Perjodid mit Jodlösung.

Dann folgt die Reaktion mit Cadmiumsalzen, Silbersalzen und Quecksilbersalzen.

Die Erkennung durch Fällung und Sublimation sind am wenigsten genau.

Literatur.

Behrens-Kley, Org. Mikrochem. Analyse, 370.
v. Zijp, Pharmac. Weekbl., 67, 195 (1930).
Zwikker, Pharmac. Weekbl., 68 (1931).

Der mikrochemische Nachweis von Vanillin und Piperonal.

Von

M. Wagenaar

Rotterdam.

(Eingelangt am 16. Juli 1931.)

Für diese beiden sehr verwandten Aldehyde sind mehrere mikrochemische Reduktionen charakteristisch.

Vanillin, $C_6H_3 . \overset{4}{OH} . \overset{3}{OCH_3} . \overset{1}{COH}$ bildet farblose monokline Prismen mit gerader Auslöschung, wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht dagegen in den meisten organischen Lösungsmitteln. Vanillin sublimiert leicht zu Tropfen[1] [2].

Vanillin durch Sublimation: Die Tropfen lösen sich leicht in Wasser, dem etwas Azeton zugefügt ist; beim Verdampfen kristallisieren die Kristalle sehr schön in Büscheln von dünnen Blättchen mit gerader Auslöschung, Substraktionsfarben in Längsrichtung[3].

[1] Behrens Kley, Org. mikrochem. Anal., 79; 80; 81.

[2] Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, 242.

[3] Kempf, Ztschr. analyt. Chem., 62, 284 (1923).

Grenze der Empfindlichkeit 1 mg.

Durch Fällung der Kristalle: Vanillin läßt sich sehr leicht lösen in Wasser, das mit einigen Tropfen Azeton versetzt ist; bei der Verdunstung wird die Flüssigkeit milchig getrübt, nach Reiben oder Kratzen folgt dann sofort Kristallbildung. Es bilden sich Blöcke mit schönen Polarisationsfarben, auch einige Nadeln mit einem spitzen Winkel von 63°.

Substraktionsfarben in Längsrichtung.

Grenze der Empfindlichkeit 0,5 mg.

Kristallbildung mit Salpetersäure: Von starker Salpetersäure wird Vanillin glatt nitriert. Das zurückbleibende Produkt bildet bei gewöhnlicher Temperatur drüsenartige Kristalle von 0,1 mm Länge mit schiefer Auslöschung (unter 40°). Nach Behrens soll die Kaliumverbindung schwer löslich sein, lebhaft dichroitisch, gelb bis rot; Auslöschung unter 25°.

Grenze der Empfindlichkeit 0,5 mg.

Kristallbildung mit Ferrichloridlösung: Diese Reaktion ist vielmehr eine Kristallbildung mittels schwacher Oxydanten; dabei entstehen unlösliche oder kaum lösliche Produkte.

Nach Zugabe dieses Reagens entsteht eine bläuliche Färbung, die bald in eine überflüssige Kristallisation von Dehydro-divanillin $C_{12}H_4\ (COH\,.\,OCH_3\,.\,OH)_2$ übergeht. Dieses Oxydationsprodukt hat einen deutlichen Schmelzpunkt von 302 bis 305°.

Nach Tiemann[4] geben auch andere Oxydanten unlösliche Kristalle. Lerat empfiehlt eine biochemische Oxydation mittels eines Ferments (eines Pilzes) oder Enzyms (aus arabischem Gummi). Derartige Kristalle lassen sich auch herstellen, wenn einige kleine Splitter Vanillin in einen Tropfen Goldchloridlösung eingerührt werden. Schon bei gelinder Erhitzung bildet sich ein ähnliches

[4] Tiemann-Lerat, Pharmac. Weekbl., **61**, 1000 (1924).

Tiemann, Ber., **18**, 3493.

Charles, Bull. Soc. chim. France (2) **17**, 14.

Lang, Ztschr. analyt. Chem., **75**, 77 (1928).

Herissey en Delauney, Journ. Pharm. Chim., **28**, 257 (1923); Ztschr. analyt. Chem., **75**, 74 (1928).

Produkt. Die mittels Ferrichloridlösung erhaltenen Kristalle sind eisenfrei, die mittels Goldchloridlösung goldfrei, auch sind sie nach ihren kristallographischen Eigenschaften sehr ähnlich. Eine schöne Kristallbildung erlangt man durch Oxydation mittels Kalium- oder Ammoniumbichromats in verdünnter Schwefelsäure. Auch hierbei entsteht sofort ein unlösliches Oxydationsprodukt, das den vorigen Kristallen sehr ähnlich, nicht aber identisch ist; auch sind sie deutlich gelbbraun gefärbt und schwach dichroitisch.

Griebel[5] hat vor kurzem eine Reaktion zum mikrochemischen Nachweis von Vanillin und gegenseitig von Wasserstoffperoxyd beschrieben.

Man löst, nach seiner Angabe, die zu prüfende Substanz in einer Spur Alkohol, gibt ein Tröpfchen Wasserstoffperoxyd (3%) und einen kleinen Tropfen (25%) Salzsäure hinzu und läßt eintrocknen. Die Kristallisation bildet sich sofort in haarfeinen Nadeln, intensiv schwarz gefärbt, Schmelzpunkt nach Angabe bei etwa 200°.

Auch mit Perborat und Magnesiumperoxyd hat Verfasser diese Kristalle erhalten, nicht aber mit Hypochlorit, Perchlorat oder Nitrit. Die Reaktion ist also charakteristisch für Wasserstoffperoxyd oder diese Substanz liefernde Verbindungen.

Die Ermittlung der Zusammensetzung dieser Kristalle steht nach Mitteilung noch aus, aber es liegt nahe, daß auch hier von einem bestimmten Oxydationsprodukt die Rede ist.

Kristallbildung mit Phenylhydrazin: Diese Verbindung gibt mit Lösungen von Vanillin eine Fällung von schwer kristallisierenden Tropfen, die keinen diagnostischen Wert haben.

Piperonal: $(CH_2)\ O_2 : C_6H_3 . CHO$. Auch diese Verbindung ist kaum wasserlöslich und kristallisiert in langen Prismen mit pyramidalen Enden, die dagegen sehr löslich sind in organischen Lösungsmitteln.

Piperonal durch Sublimation: Auf ganz gleiche Weise, wie bei Vanillin, kann man auch Piperonal in Kristallen erhalten.

[5] Griebel, Mikrochemie, **IX**, 311 (1931).

Grenze der Empfindlichkeit 1 mg.

Durch Fällung der Kristalle: Ähnlich wie bei Vanillin angegeben ist, kann man dabei auch Piperonal kristallinisch erhalten.

Die blockförmigen Kristalle zeigen schöne Interferenzfarben; sie sind vorwiegend quadratisch oder fast quadratisch. Substraktionsfarben in Längsrichtung.

Grenze der Empfindlichkeit 0,5 mg.

Kristallbildung mit Salpetersäure: Nur starke Salpetersäure von 1,5 spezifischem Gewicht löst die Verbindung unter Gelbfärbung, das nitrierte Produkt kristallisiert nach Erkalten in langen Nadeln mit Additionsfarben in Längsrichtung. Der Angriff der Salpetersäure ist aber weit schwächer als bei Vanillin, das viel intensiver von dieser Säure angegriffen wird.

Grenze der Empfindlichkeit 1 mg.

Kristallbildung mit Bromwasser: Suspendiert man einige Kristallfragmente der Verbindung mit Bromwasser, so entstehen bald fast überall haarförmige Kristalle vom bromierten Aldehyd. Meist sind die Kristalle in Bündeln zusammengefaßt, sehr dünn, rechts auslöschend.

Substraktionsfarben in Längsrichtung.

Grenze der Empfindlichkeit 0,1 mg.

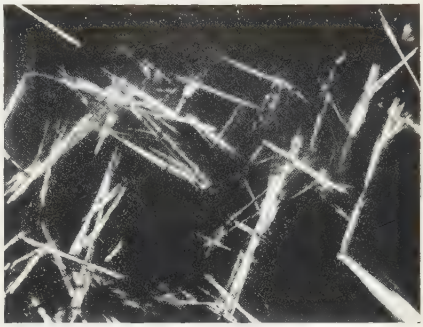
Kristallbildung mit Jodlösung (in Kaliumjodid). Mit diesem Reagenz erhält man ein sehr schönes kristallinisches Produkt. Man verrührt einige Kristallsplitterchen der Verbindung in einem Tropfen Jodlösung; das sich bildende Präzipitat löst man in einigen Tropfen Azeton. Nach dem Verdunsten dieses Lösungsmittels kristallisiert ein Perjodid in haarförmigen Kristallen intensiv schwarz, dichroitisch. Die Kristallbüschel haben ein wolliges Aussehen, sind gerade auslöschend, die brauneren Kristallformen zeigen Additionsfarben in Längsrichtung.

Grenze der Empfindlichkeit 0,1 mg.

Kristallbildung mit Phenylhydrazin: Das Hydrazon, das aus verdünntem Alkohol oder Azeton kristallinisch erhalten werden kann, kristallisiert in Skeletten. Diese Formen haben gerade Auslöschung, geben Additionsfarben in Längsrichtung, zeigen aber im übrigen wenig charakteristische Eigenschaften.

M. Wagenaar. Der mikrochemische Nachweis von Vanillin und Piperonal.

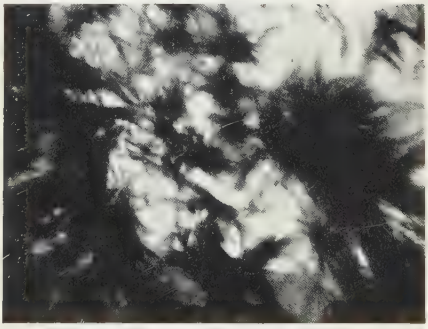
Vanillin durch Fällung der Kristalle.
60fache Vergrößerung.
Kristallbild im polarisierten Licht.



Dehydro-divanillin.
80fache Vergrößerung.
Kristallbild im polarisierten Licht.

Piperonal durch Fällung der Kristalle.
60fache Vergrößerung.
Kristallbild im polarisierten Licht.

Piperonal-perbromid.
80fache Vergrößerung.
Kristallbild im polarisierten Licht.



Piperonal-perjodid.
80fache Vergrößerung.
Kristallbild im gewöhnlichen Licht.

Verlag von **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

Bemerkungen zur Arbeit von Eduard Rauterberg „Mikrophosphorsäure-bestimmung mit Strychninmolybdat".

Von

Hans Kleinmann.

Chem. Abtlung. des patholog. Instituts d. Universität Berlin (Charité).

E. Rautenberg[1] begründet seine Arbeit mit der Unzulänglichkeit der bisher beschriebenen Reagenzien zur Phosphorsäure-Strychninmolybdat-Trübung. Er kommt hierbei auch auf meine Arbeiten zur nephelometrischen Phosphorsäurebestimmung zu sprechen und urteilt, daß er „mit dem Reagens weniger gute Erfahrungen gemacht habe", und an anderer Stelle, daß „die Trübungen von Zufälligkeiten abhängig waren".

Wenn eine mit eingehenden experimentellen Daten belegte Methode angegriffen wird, so ist das mindeste, was von dem Nacharbeiter verlangt werden muß,

1. daß er die Methode, mit der er angeblich keinen Erfolg hat, genau ebenso nacharbeitet, wie sie im Original beschrieben wurde,

2. daß er dann Zahlenangaben über diese Messungen mitteilt.

Beides hat Herr Rauterberg für unnötig gehalten.

Er begnügt sich mit allgemeinen Wendungen, während die von ihm verwandte Meßmethodik es zum mindesten äußerst unwahrscheinlich macht, daß er die Kleinmann'sche Phosphorsäurebestimmung genau ebenso, das heißt auch apparativ gleichartig, nachgearbeitet hat, wie sie vom Autor angegeben wurde.

Demgegenüber halte ich alle meine Angaben über die Zuverlässigkeit des von mir beschriebenen Phosphorsäure-Reagens (Biochem. Ztschr., **174**, 43, 1926) sowie über die Exaktheit meiner nephelometrischen Phosphorsäurebestimmung unbedingt aufrecht. Hierbei kann ich mich auch auf die mannigfachen an anderen Arbeitsstätten erfolgten Nachprüfungen berufen.

Die Leichtfertigkeit aber einer herabsetzenden Kritik, die ohne sorgfältige methodische Belege aburteilt, muß mit aller Entschiedenheit zurückgewiesen werden.

[1] Mikrochemie, **X**, 467 (1932).

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in kleinen Substanzmengen nach der Methode von L. Tschugaeff und Th. Zerewitinoff.

Von

Hubert Roth.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.

(Eingelangt am 20. Dezember 1931.)

L. Tschugaeff[1]) beobachtete im Jahre 1902, daß die niedrigen Alkylmagnesiumhalogenide R-Mg-J mit Carboxyl- und Hydroxylgruppen unter Gasentwicklung reagieren. Sein Schüler Th. Zerewitinoff[2]) wies nach, daß dabei gemäß $RMgJ + R_1OH = RH + R_1OMgJ$, die gesättigten Kohlenwasserstoffe R-H entstehen und verwertete die Reaktion zur gasanalytischen Bestimmung der genannten Gruppen. Seither hat seine Methode zur Bestimmung des „aktiven Wasserstoffes" vielfach Anwendung gefunden. Doch stießen bereits Zerewitinoff sowie H. Hibbert und J. J. Sudborough[3]) auf gewisse experimentelle Schwierigkeiten, als deren Ursache sie die große Reaktionsfähigkeit des Methylmagnesiumjodids mit Sauerstoff und Wasser erkannten.

Sauerstoff wird vom Grignard'schen Reagens in beträchtlichem Ausmaß absorbiert. Nach J. Meisenheimer und W. Schlichtenmayer[4]) verbrauchen, unabhängig von der Konzentration der Lösungen, 3 Mole Alkyl-magnesiumjodid 3 Atome Sauerstoff:

$$3CH_3MgJ + 3O = CH_3J + MgO + 2CH_3O \,.\, MgJ.$$

Ist also Sauerstoff im Reaktionsgefäß zugegen, so wird durch Sauerstoffverbrauch das Gasvolumen abnehmen. Gleichzeitig bildet sich aber auch Alkyljodid und dieses setzt sich weiter nach dem Schema der Wurtz'schen Reaktion zu den Kohlenwasser-

[1]) L. Tschugaeff, B., **35**, 3912 (1902).

[2]) Th. Zerewitinoff, B. **40**, 2023 (1907), **41**, 2233 (1908), **42**, 4802 (1909), **43**, 3590 (1910), **47**, 1659 (1914), 2417 (1914), B. Oddo, B. **44**, 2048 (1911).

[3]) H. Hibbert und J. J. Sudborough, Proc., **19**, 285 (1903), **20**, 165 (1904).

[4]) J. Meisenheimer, B. **61**, 708 (1928); J. Meisenheimer und W. Schlichtenmayer, B. **61**, 2029 (1928).

stoffen R-R um[5]). Dies wird sich bei der Analyse in einer fehlerhaften Volumvermehrung geltend machen. Die beiden durch Sauerstoff verursachten Fehler wirken sich also im entgegengesetzten Sinne aus. Nach den im experimentellen Teil beschriebenen Versuchen über die Rolle des Sauerstoffs kommt in Übereinstimmung mit der Theorie der ersterwähnten Fehlerquelle, nämlich der Absorption von Sauerstoff und der dadurch hervorgerufenen Volumsverminderung, eine quantitativ größere Bedeutung zu, als der Bildung von Kohlenwasserstoffen durch die WURTZ'sche Reaktion. Um somit verläßliche Resultate zu erhalten, ist es geboten, in einer indifferenten Atmosphäre zu arbeiten. Dieser Arbeitsweg wurde von ZEREWITINOFF selbst sowie anderen späteren Bearbeitern empfohlen[6]). Besonders bei der Übertragung der Methode auf die Dimensionen der Mikroanalyse erscheint die Ausführung der Bestimmung in indifferentem Gase unvermeidlich. Wenn B. FLASCHENTRÄGER[7]), der als erster die Ausarbeitung einer Mikro-ZEREWITINOFF-Bestimmung unternommen hat, auf diese Vorsichtsmaßregel verzichtete und trotzdem brauchbare Resultate zu erzielen scheint, so spielt dabei möglicherweise eine Kompensation der durch Sauerstoff und durch Feuchtigkeit verursachten entgegengesetzten Fehler eine gewisse Rolle. Es erschien mir daher von vornherein zweckmäßig, bei der Ausarbeitung einer verläßlichen Mikromethode in einer Atmosphäre von reinem Stickstoff zu arbeiten, wie dies P. M. und G. F. MARRIAN[8]) in einer kürzlich publizierten Methode ebenfalls machen. Die bei ihrer Arbeitsweise notwendige Einführung eines sogenannten Feuchtigkeitsfaktors dürfte in der Besprechung über Darstellung der Reagenzien Aufklärung finden. Stickstoff, von dem für die klaglose Durchführung der Analyse notwendigen Reinheitsgrad, läßt sich unschwer aus Bombenstickstoff durch Reinigung über glühendem Kupfer erhalten. Selbst bei Verwendung von

[5]) Letztere Reaktion wird nach J. HOUBEN und J. BÖDLER durch Spuren von Wasser sehr stark katalysiert.

HOUBEN und WEYLS, Methoden der org. Chemie, IV. Bd. 725 (1928), auch MEYER und TOGEL, A. **347**, 55 (1906).

[6]) M. FURTER, Analyt. Unters. an Derivaten des Blutfarbstoffes (Diss. Eidg T. H., Zürich 1928, Nr. 551).

[7]) B. FLASCHENTRÄGER, Ztschr. physiol. Chem., **146**, 219 (1925).

[8]) P. M. u. G. F. MARRIAN, Journ. Biol., **24**, 746 (1930).

99,5%igem Handelsstickstoff und völligem Ausschluß von Feuchtigkeit ist noch Volumkontraktion wahrzunehmen. Tritt diese Erscheinung im Blindversuch auf, dann kann geradezu auf die Anwesenheit von geringen Mengen Sauerstoff in der Atmosphäre des Reaktionsgefäßes geschlossen werden.

Eine weitere Bedingung für das einwandfreie Arbeiten der Methode ist die völlige Abwesenheit von Wasser in den Reagenzien und der Apparatur. Wasser zersetzt bekanntlich die GRIGNARD'sche Verbindung unter Abspaltung von Kohlenwasserstoff nach der Gleichung:

$$2CH_3MgJ + H_2O = 2CH_4 + MgJ_2 + MgO.$$

Die Blindwerte, die bei den meisten Ausführungsmethoden der ZEREWITINOFF-Bestimmung auftraten, sind sicher teilweise auf den ungenügenden Ausschluß von Wasser zurückzuführen. Die übliche Trocknung des als Lösungsmittel verwendeten Anisols mit Natrium erwies sich als ungenügend. Die von mir angewendete Anisolmenge von 3 ccm gab so noch immer Leerwerte von 0,2 bis 0,3 ccm Gas. Durch Trocknung und Aufbewahrung über Phosphorpentoxyd konnte dieser Leerwert vollkommen eliminiert werden. Der Stickstoff wurde über Phosphorpentoxyd von Feuchtigkeitsspuren befreit.

Auch bei sorgfältiger Fernhaltung von Sauerstoff und Wasser ist jedoch die Mikromodifikation der Methode mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, die in erster Linie auf die dem Reagens entstammenden, verhältnismäßig großen Blindwerte zurückzuführen ist. Obwohl diese für ein und dasselbe Reagens bemerkenswerte Konstanz aufweisen, sofern dieses sachgemäß aufbewahrt wird und keiner fortschreitenden Zersetzung durch Feuchtigkeit unterliegt, so erschien es mir doch als eine wichtige Aufgabe, die Herkunft dieser Blindwerte aufzuklären und auf ihre Ausschaltung hinzuarbeiten. Geht die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, so ist der Blindwert zwar minimal, doch ist es bei vielen zur Analyse kommenden Substanzen notwendig, bei erhöhter Temperatur zu arbeiten, da diese sonst mit dem Reagens nicht quantitativ reagieren.

Unter diesen Bedingungen werden aber mit dem auf gewöhnlichem Wege hergestellten Reagens Leerwerte erhalten, die eine

beträchtliche Größe annehmen und eine bedeutende Temperaturabhängigkeit zeigen. Diese Verhältnisse sind aus Fig. 1 ersichtlich[9]).

Die Gasentwicklung setzt erst oberhalb 50° ein und führt mit steigender Temperatur zu Leerwerten von der Größenordnung von mehreren Zehntel Kubikzentimeter. Dabei zeigt sich bei gleicher Temperatur eine genaue Proportionalität von entwickeltem Gasvolumen und angewandter Menge Reagens. Ferner sind die Leerwerte unabhängig von der Konzentration der GRIGNARD-Verbindung in ihrem Lösungsmittel Amyläther. Dieser letztere Umstand macht es unwahrscheinlich, daß die Gasentwick-

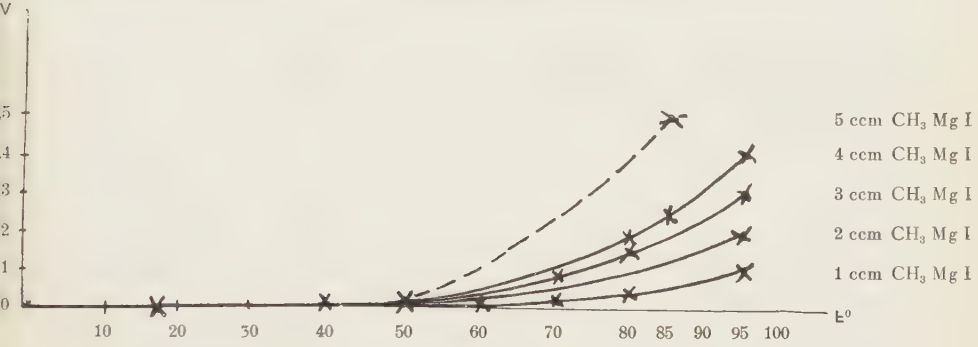


Fig. 1.

lung auf einer Zersetzung des GRIGNARD-Reagens selbst beruht. Vielmehr war an geringe Spuren von Verunreinigungen zu denken, die dem Reagens beigemischt sein konnten und bei erhöhter Temperatur mit diesem reagierten. Als eine solche kam Methyljodid in Frage, welches bei der Herstellung des Reagens verwendet wird. Die Entfernung des Überschusses von Methyljodid geschieht gewöhnlich durch Abdestillieren unter Stickstoff bei 45 bis 50° unter Atmosphärendruck. Es können dabei immerhin Spuren von Methyljodid im Amyläther zurückgehalten werden, die dann bei erhöhter Temperatur mit dem GRIGNARD-Reagens im Sinne der Gleichung:

$$CH_3MgJ + CH_3J = C_2H_6 + MgJ_2$$

[9]) Die strichlierte Kurve bei Anwendung von 5 ccm GRIGNARD-Reagens habe ich nach dem in der Arbeit von M. FURTER (vgl. Fußnote [6]) mitgeteilten Leerwert gezeichnet.

reagieren. Tatsächlich konnte ich die Anwesenheit von Spuren Methyljodids in der Lösung dadurch nachweisen, daß ich dieselbe der Destillation unter vermindertem Druck in einer Stickstoffatmosphäre unterwarf und das Destillat in alkoholischer Silbernitratlösung[10]) auffing. In der Vorlage waren Spuren von Jodsilber festzustellen. Das so behandelte Reagens gab nun auch bei wiederholtem Erhitzen auf 95° und darauffolgendem Abkühlen auf Versuchstemperatur keine Leerwerte mehr. Dieser Versuch klärte also die Herkunft des fraglichen Leerwertes auf und wies zugleich den Weg zur Herstellung eines für analytische Zwecke absolut einwandfreien Reagens.

Die vollkommene Ausschaltung des Blindwertes ist vorläufig nur bei Verwendung von Anisol als Lösungsmittel erreicht worden. Die in Tabelle I angeführten Testanalysen wurden sämtlich mit diesem Lösungsmittel durchgeführt. Viele Substanzen lösten sich in Anisol mit Leichtigkeit schon in der Kälte, andere mußten durch schwaches Erwärmen oder sogar durch Erhitzen auf die Siedetemperatur des Anisols (175°) in Lösung gebracht werden. Rohrzucker blieb auch dann ungelöst, und es ist anzunehmen, daß dies auch für die meisten anderen Zucker gilt. Hämin konnte nicht ohne weiteres in Lösung gebracht werden. Darum wurde versucht, diese Substanz durch Zusatz von einigen Tropfen Pyridin zum Anisol in Lösung zu bringen. Dieser Kunstgriff führte zu dem erwünschten Erfolg, wobei allerdings der durch das Pyridin verursachte kleine Leerwert zu berücksichtigen war. Es ist möglich, daß dieses Verfahren bei in Anisol unlöslichen Substanzen einer allgemeineren Anwendung fähig ist, was insofern von Wert wäre, als die Herstellung von wasserfreiem Pyridin größeren Schwierigkeiten unterliegt als die von wasserfreiem Anisol.

Die Stärke des GRIGNARD-Reagens wurde nach H. GILMAN[11]) durch Zersetzen mit Wasser und gasvolumetrische Analyse des entstandenen Methans oder durch Titration mit überschüssiger Salzsäure bestimmt. Beide Methoden gaben gut übereinstimmende Werte, während GILMAN durch Titration höhere Werte fand als bei der gasanalytischen Bestimmung. Diese Diffe-

[10]) Alkoholische Silbernitratlösung nach PREGL für Mikro-Zeisel.

[11]) H. GILMAN, Journ. Amer. chem. Soc., **45**, 150 (1923).

renz ist möglicherweise auf Anwesenheit von feinverteiltem Magnesium in GILMAN's Reagens zu erklären, welches die Methanbildung nicht beeinflußt, bei der acidimetrischen Bestimmung jedoch mit erfaßt wird.

Die in Tabelle I angeführten Analysenresultate lassen erkennen, daß die hier beschriebene Methode den aktiven Wasserstoff mit bemerkenswerter Präzision zu bestimmen erlaubt.

In Spalte 4 gibt die erste Zahl das bei Zimmertemperatur erhaltene Gasvolumen für 0° und 760 mm, die zweite das entsprechende Volumen nach dem Erhitzen auf 95° wieder. Wie ersichtlich, reagieren viele der untersuchten Körper, vornehmlich Carbonsäuren, bereits in der Kälte vollkommen durch. Bei Nr. 11, 12, 15, 16, 17, 18, 25, 26 wird die Reaktion erst bei höheren Temperaturen quantitativ. Das bisher vorliegende Versuchsmaterial ist nicht umfangreich genug, um bestimmte Gesetzmäßigkeiten in bezug auf die Reaktionsfähigkeit verschiedener Klassen von Verbindungen erkennen zu lassen. Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Reaktion bei höherer Temperatur im Falle der Pikrinsäure[12]) über den nach der Theorie zu erwartenden Betrag hinausgeht. Nach HOUBEN und WEYL[13]) hat B. ODDO[14]) festgestellt, daß Nitrobenzol mit Äthylmagnesiumjodid neben anderen Produkten Äthylanilin liefert.

Experimenteller Teil.

Reinigung und Trocknung des Stickstoffs.

Da in den Laboratorien nicht immer Stahlbomben mit Stickstoff von höchstem Reinheitsgrade vorhanden sind, soll zunächst die erforderliche Reinigung des technischen Stickstoffs beschrieben werden.

Das Gas wird in allen Fällen einem feinen Reduzierventil (Nadelventil) entnommen.

[12]) M. FURTER konnte bei der Mikro-ZEREWITINOFF-Bestimmung in Pyridin bei 85° keine Zersetzung der Pikrinsäure feststellen. Bei den in Aussicht genommenen Versuchen über das Verhalten von Amino-, Imino-, Sulfhydril-, tautomerer Hydroxylgruppen bei der Einwirkung des GRIGNARD'schen Reagens soll diese, vermutlich vom Lösungsmittel abhängige Erscheinung, untersucht werden.

[13]) HOUBEN und WEYL, Methoden der org. Chemie, IV. Bd. (1928), S. 201.

[14]) B. ODDO, C. **1904**, II, 1113.

Tabelle I (a).

Nr.	Substanz	mg Subst.	ber. V. CH_4	gef. V. CH_4	ber. % H	gef. % H	ber. akt. H	gef. akt. H	t^0	Löslk. in Anisol
1	Stearinsäure	8,312	0,65	0,63 0,65	0,35	0,34 0,35	1	0,99 1,00	18 95	k. l.
2	Stearinsäure	9,97	0,79	0,62 0,79	0,35	0,27 0,35	1	0,77 1,00	18 95	k. l.
3	Bernsteinsäure	4,256	1,62	1,54 1,64	1,72	1,65 1,72	2	1,93 2,00	18 95	s. l.
4	Bernsteinsäure	3,66	1,39	1,39 1,44	1,72	1,72 1,76	2	2,00 2,05	18 95	w. l.
5	Benzoesäure	5,865	1,08	1,06 1,08	0,83	0,81 0,83	1	0,99 1,00	18 95	k. l.
6	Benzoesäure	5,110	0,95	0,74 0,96	0,83	0,64 0,84	1	0,80 1,01	18 95	k. l.
7	Salizylsäure	4,433	1,45	1,48 1,48	1,46	1,50 1,50	2	2,02 2,02	18 95	k. l.
8	Salizylsäure	3,755	1,23	1,24 1,26	1,46	1,48 1,50	2	2,01 2,02	18 95	k. l.
9	Pikrinsäure	7,92	0,79	0,76 1,69	0,44	0,43 0,94	1	1,00 2,21	18 95	k. l.
10	Pikrinsäure	7,91	0,78	0,77	0,44	0,43	1	1,00	18	k. l.
11	Cholsäure	5,845	1,29	0,62 1,20	0,99	0,42 0,92	4	2,04 3,73	18 95	s. l.
12	Cholsäure	6,025	1,33	0,63 1,26	0,98	0,44 0,92	4	1,77 3,73	18 95	s. l.
13	α-Naphthol	4,865	0,76	0,73 0,75	0,69	0,67 0,69	1	0,78 0,99	18 95	k. l.
14	α-Naphthol	5,200	0,81	0,78 0,81	0,69	0,67 0,69	1	0,96 0,99	18 95	k. l.

k. l. = in der Kälte in Anisol löslich. w. l. = beim Erwärmen in Anisol löslich.
s. l. = in siedendem Anisol löslich.

Tabelle I (b).

Nr.	Substanz	mg Subst.	ber. V. CH_4	gef. V. CH_4	ber. % H	gef. % H	ber. akt. H	gef. akt. H	t^0	Löslk. in Anisol
15	Resorzin	2,642	1,08	0,97 1,07	1,82	1,63 1,81	2	1,78 1,99	18 95	k. l.
16	Resorzin	3,255	1,32	1,16 1,30	1,82	1,60 1,79	2	1,75 1,97	18 95	k. l.
17	Alizarin	6,960	1,30	1,16 1,32	0,83	0,72 0,83	2	1,72 2,00	18 95	w. l.
18	Alizarin	7,080	1,32	1,22 1,35	0,84	0,77 0,85	2	1,84 2,02	18 95	w. l.
19	Cholesterin	12,21	0,71	0,73 0,73	0,26	0,27 0,27	1	1,04 1,04	18 95	w. l.
20	Cholesterin	11,51	0,67	0,67 0,67	0,26	0,26 0,26	1	1,00 1,00	18 95	w. l.
21	Bixin	16,02	0,91	0,91 0,94	0,25	0,25 0,26	1	1,00 1,04	18 95	s. l.
22	Methylazafrin	9,785	0,97	0,95 0,97	0,44	0,43 0,44	2	1,95 2,00	18 95	s. l.
23	Hederabetulin-diacetat	12,60	0,00	0,02 0,02	0,00	0,00	0	0,00 0,00	18 95	k. l.
24	Indol	12,47	2,38	2,11 2,37	0,85	0,75 0,86	1	0,98 1,00	18 95	k. l.
25	Dibrom-(3. 4.)-adipinsäure	4,84	1,42	0,83 1,33	1,31	0,77 1,23	4	2,33 3,76	18 95	w. l.
26	Dibrom-(3. 4.)-adipinsäure	5,225	1,53	1,01 1,45	1,31	2,16 3,11	4	2,62 3,80	18 95	w. l.
27	Chlorhämin	8,760	0,90	0,90 1,73	0,46	0,47 0,88	3	3,00 5,73	17 95	k. l. + + 6 Tr. Pyridin
28	Chlorhämin	8,620	0,89	0,89 0,95	0,46	0,46 0,48	3	3,00 3,13	17 50	k. i. + + 6 Tr. Pyridin
29	Geraniol	6,240	0.91	0,92 0,96	0,65	0,66 0,69	1	1,01 1,06	17 95	k. l.

k. l. = in der Kälte in Anisol löslich. w. l. = beim Erwärmen in Anisol löslich.
s. l. = in siedendem Anisol löslich.

Technischer Stickstoff mit bis zu 5% Sauerstoff. Um öfteres Reduzieren des gebildeten Kupferoxyds zu vermeiden und um den Gasen eine längere Berührung mit dem Kupfer zu ermöglichen, findet ein gewöhnliches Makro-Verbrennungsrohr (23 mm lichte Weite) Verwendung. Dieses wird über eine Länge von 50 cm mit Kupferdrahtstücken beschickt; an das Kupfer schließen zu beiden Seiten zwei 5 cm lange Kupferoxydschichten (drahtförmig) an, die durch zwei Kupferdrahtnetzspiralen festgehalten werden. Das gefüllte Rohr wird auf einem Makro-Verbrennungsofen zu schwacher Rotglut erhitzt. Zur weiteren Reinigung dient eine Waschflasche mit 50%iger Lauge, zur Trocknung eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche. Die letzten Spuren Feuchtigkeit hält ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes U-Rohr zurück.

Stickstoff vom Reinheitsgrad 99,5%[15]). Ein Makro-Verbrennungsrohr wird auf 35 cm Länge abgeschnitten und mit einer 25 cm langen Schicht von Kupfer und zwei abschließenden kurzen Drahtspiralen gefüllt. Auf einem Mikro-Verbrennungsgestell wird mit Mikro-Langbrenner die Rohrfüllung glühend erhalten. Weitere Reinigung und Trocknung geschieht wie zuvor.

Bombenstickstoff vom Reinheitsgrad 99,9%[16]). Eine Reinigung hat sich als unnötig erwiesen. Aus der Bombe wird der Stickstoff sogleich durch die Trocknungsanlage dem Zerewitinoff-Reaktionsgefäß zugeführt.

Das Sammeln gereinigten Stickstoffs auf Vorrat im Gasometer hat sich als unzweckmäßig erwiesen. Der dem Gasometer entnommene Stickstoff enthielt nach zwei Wochen Sauerstoff, der aus dem die Stickstoffatmosphäre abschließenden Wasser stammen dürfte. Nach Beendigung der Analysen empfiehlt es sich, die Reinigungs- und Trocknungsanlage unter Stickstoff zu halten und sie gegen das Eindringen von Feuchtigkeit durch Anschließen eines Phosphorpentoxyd-Schlußröhrchens an das U-Rohr zu schützen.

Die erforderliche Dichtigkeit der Apparatur wird durch Glas-an-Glas-Schalten erreicht, wozu im Vakuum paraffinierte Druckschläuche dienen.

---

[15]) I. G. Ludwigshafen a. Rh., Stickstoffabteilung Oppau.

[16]) Osram, G. m. b. H., Berlin O. 17.

Reinigung der Reagenzien.

Iso-amyläther[17]) wird einige Tage mit Natrium stehengelassen und hernach über frischem Natrium abdestilliert (Sdp. = = 171 bis 172°, 750 mm).

Magnesium findet in Bandform Anwendung. Das Magnesiumband wird mit verdünnter Essigsäure, Alkohol und Äther gereinigt. Die feinen, gedrehten Magnesiumspäne liefern bei der Darstellung des GRIGNARD-Reagens feinverteiltes Magnesium, das beim Abnutschen des fertigen GRIGNARD's die Poren der Glassinterplatte verlegt und sich daher nicht eignet.

Methyljodid. Technisches Methyljodid kann durch fraktionierte Destillation gereinigt werden (Sdp. = 43°) und leistet dann gleiche Dienste wie die Analysenware von E. MERCK.

Anisol (E. MERCK) wird über Natrium abdestilliert (Sdp. = = 152,6 bis 153°, 761 mm) und über Natrium aufbewahrt. Von diesem Vorrat wird etwa fünf Stunden vor der Bestimmung soviel in eine kleinere Flasche gefüllt, wie zum Arbeiten für eine Woche erforderlich ist[18]). Zu 20 g Anisol wird ca. 1 g Phosphorpentoxyd zugegeben und zweimal durchgeschüttelt. Beim Stehen setzt sich das Phosphorpentoxyd am Boden ab. Zur Analyse wird das klare Anisol abpipettiert.

Darstellung des Grignard'schen Reagens.

In einem trockenen 150-ccm-Rundkolben mit aufgeschliffenem Kühler, der durch ein Chlorcalciumrohr nach oben abgeschlossen ist, werden 4,5 g der blanken Magnesiumbandstücke, 50 g Amyläther und 18 g Methyljodid gebracht[19]). Zur Einleitung der Reaktion wirken einige Jodkristalle begünstigend. Der Kolben mit aufgesetztem Kühler wird auf ein Wasserbad gesetzt. Bei langsamem Erwärmen beginnt die Reaktion allmählich. Wird diese zu heftig, so wird das Wasserbad entfernt, Kühlen ist in diesem Falle nicht notwendig. Am siedenden Wasserbade wird dann weiter erwärmt, bis man am Abnehmen des aus dem Kühler zurückfließenden Methyljodids und am Aufhören der Reaktion im Kolben den End-

[17]) Chem. Lab. Dr. Fränkel u. Dr. Landau, Berlin-Oberschöneweide.

[18]) Nach 10 bis 14 Tagen setzt Gasentwicklung ein.

[19]) J. MEISENHEIMER, B. 61, 708 (1928), schlägt vor, das Methyljodid tropfenweise zuzusetzen, da dadurch die Bildung der Dijodidverbindung zurückgedrängt wird.

punkt feststellen kann. Das Ende der Reaktion ist nach 2½ bis 3 Stunden eingetreten. Nach der Beobachtung von H. Simonis und P. Remmert[20]), die statt Amyläther Anisol zur Darstellung des Grignard-Reagens verwendeten, scheint es geboten, auch bei der Darstellung des Grignard-Reagens aus Amyläther die Temperatur des Wasserbades nicht zu überschreiten.

Nach dem Abkühlen auf ungefähr 30° wird der Rückflußkühler durch ein Einsatzstück zum Einleiten von Stickstoff und einen angeschliffenen absteigenden Kühler ersetzt. Das überschüssige Methyljodid wird unter Stickstoff bei 45° am Wasserbad eine halbe Stunde abdestilliert. Unterdessen wird eine Glasnutsche (11 G4 Schott) und ein Absaugkolben im Trockenschrank bei 110° getrocknet. Der noch heiße Kolben mit aufgesetzter Nutsche wird an eine gute Wasserstrahlpumpe angeschlossen, wobei aus der Bombe Stickstoff durch die Nutsche in den Kolben geleitet wird. Läßt man allmählich die Nutsche und den Absaugkolben nach der Entnahme aus dem Trockenschrank an der Luft abkühlen, so bildet sich ein Feuchtigkeitsbelag, der mit dem Grignard-Reagens sogleich reagiert. Sind Grignard-Reagens und Nutsche auf Raumtemperatur erkaltet, wird das Grignard-Reagens von den Magnesiumband-Rückständen im Kolben in die Nutsche abgegossen. Das Durchsaugen kann mitunter mehrere Stunden in Anspruch nehmen. Ein unnötiger Luftzutritt wird vermieden, wenn man den Schlauch der Pumpe schon abzieht, solange sich noch auf dem Glassinterboden der Nutsche zirka 1 bis 2 mm Grignard-Reagens befinden. Ungeachtet des beim Aufheben des Vakuums gebildeten feinen Häutchens auf dem Grignard-Reagens wird die klare Lösung in eine durch Einleiten von Stickstoff gekühlte, 100 ccm fassende braune Flasche abgegossen.

Daß dieses Reagens den erwünschten Anforderungen noch nicht entspricht, ist aus der Erörterung zu Fig. 1 zu entnehmen. Es enthält noch Spuren von Methyljodid, die entfernt werden müssen. Zu diesem Zwecke wird ein Claisen-Kolben von 100 ccm Inhalt zu-

[20]) Nach H. Simonis und P. Remmert, B. **47**, 269 (1914), findet, wenn die Temperatur des Wasserbades erheblich überschritten wird, in Anisol die Reaktion

$$C_6H_5OCH_3 + CH_3MgJ = C_6H_5OMgJ + C_2H_6$$

statt. Bei genügend hoher Temperatur geht diese Reaktion nahezu quantitativ vor sich.

nächst abwechselnd evakuiert und mit Stickstoff gefüllt, dann das Filtrat unter Stickstoff in den Kolben eingeführt und wieder evakuiert. Durch Quetschhähne ist ein plötzliches Anspringen des Vakuums zu vermeiden, zur Kontrolle ist ein Manometer eingeschaltet. In einem Wasserbad von 50° werden unter Stickstoff von 18 mm Druck die restlichen Spuren von Methyljodid eine Stunde lang abgesaugt. Zuletzt wird aus der Stickstoffbombe mit Hilfe eines Quecksilber-Überdruckventils der Kolben langsam mit Stickstoff gefüllt und das nunmehr zur Analyse einwandfreie Reagens in braune Flaschen mit gutsitzenden Schliffen abgefüllt.

Das GRIGNARD-Reagens ist vollkommen klar und zeigt einen Stich ins Gelbgrüne. In gut verschlossenen Flaschen unter Stickstoff hält sich das Reagens monatelang. Trotz vorsichtigem Herauspipettieren der zur Analyse notwendigen Menge unter gleichzeitigem Einleiten von Stickstoff trübt sich öfter die Oberfläche durch die im theoretischen Teil angeführten zersetzenden Eigenschaften des Sauerstoffs und des Wassers. Ich ziehe es daher vor, das Reagens in kleinen, 15 bis 25 ccm fassenden braunen Flaschen aufzubewahren. Durch Zersetzen mit überschüssiger n 10-Salzsäure und Zurücktitrieren mit n 10-NaOH (Phenolphthalein) wird die Stärke des Reagens bestimmt. Die nach obigen Angaben hergestellten Lösungen sind 1,2 bis 1,4 n.

Die Apparatur.

Das Reaktionsgefäß hat einen Inhalt von etwa 17 ccm. Die Dimensionen konnten wegen des erforderlichen Schliffes mit Einleitungs- und Ableitungsrohr nicht kleiner gewählt werden. Absolute Dichtigkeit der Apparatur wird mit dem aus Fig. 2 ersichtlichen Schliff von 25 mm Länge erreicht, der mit zwei Stahlfedern gesichert wird. Im Schliff sind das Stickstoff-Zuleitungsrohr (lichte Weite = 2 mm) sowie Stickstoff-, bezw. Methan-Ableitungsrohr (lichte Weite = 1 mm) eingeschmolzen. Der Schliffhahn Ha dient nach erfolgter Luftverdrängung zum Schließen des Systems. Das Stickstoff-Einleitungsrohr gabelt sich am Ende; dadurch wird ein rasches Verdrängen der Luft aus den Schenkeln A und B erreicht. Die durch die Gabelung entstandenen Ansätze sollen 4 mm oberhalb und parallel zu den Gefäßwandungen liegen. Bei zu tiefer

Lage wird das Einpassen des Schliffes in das Reaktionsgefäß behindert. Außerdem wird vermieden, daß beim Kippen des Reaktionsgefäßes das GRIGNARD-Reagens in den Einleitungsansatz fließt. Das Reaktionsgefäß selbst besteht aus zwei Schenkeln. Die langgestreckte Form des Schenkels B verhindert beim Schütteln ein Benetzen des Glasschliffes. Der kleine Schenkel A dient zur Aufnahme des GRIGNARD-Reagens vor der Reaktion. In vertikaler Stellung des Reaktionsgefäßes vermag er 2,5 ccm Reagens aufzunehmen. Ein Neigen um 90° genügt, um alles GRIGNARD-Reagens mit der im Schenkel B befindlichen Substanzlösung in Reaktion zu bringen. Mittels eines 7 cm langen Schlauches[21]) wird das Reaktionsgefäß mit der Mikrobürette verbunden.

Die Mikrobürette. Das entwickelte Methan gelangt durch einen Dreiwegehahn in die Bürette. Diese ist 37 cm lang, besitzt ein Fassungsvermögen von 4 ccm und ist in $^1/_{100}$ ccm eingeteilt. Bei der Bürette von FLASCHENTRÄGER[22]) setzt der die Ablesung erleichternde Vergleichsschenkel am Ende der Bürette an. Beim Erwärmen auf 95° entsteht aber ein Überdruck, der durch Senken der Quecksilberbirne nicht mehr kompensiert werden kann. Um dennoch den Überdruck ausgleichen zu können, ist an die Bürette (Fig. 2) ein 10 ccm fassendes Quecksilber-, bezw. Gasreservoir R angeschmolzen, von dessen tiefstem Punkt erst der Vergleichsschenkel abzweigt. Die mit reinem Quecksilber gefüllte Bürette wird von einem Wasserkühler umgeben. Die Einstellung der drei Quecksilbermenisken auf gleiche Höhe für die Ablesung des Gasvolumens wird erleichtert durch einen hinter der Bürette angebrachten Karton mit horizontalen Linien.

Im Verhältnis zum Volumen des Reaktionsgefäßes ist die gefundene Menge Methan sehr klein. Um falschen Volumsablesungen vorzubeugen, ist auf genau gleiche Temperaturen des Kühlbades (und der Bürette) vor und nach der Reaktion zu achten. Die Ablesungen werden bei Raumtemperatur vorgenommen. Dazu ist im Arbeitsraum ein 25 bis 30 Liter fassender Wasserbehälter aufgestellt. Mit einem Becherglas von 1 Liter Inhalt wird das Reaktionsgefäß mit dem dem Behälter entnom-

---

[21]) Präparierter Absorptionsschlauch z. Mikroanalyse, Paul Haack, Wien, IX.
[22]) B. FLASCHENTRÄGER, Ztschr. physiol. Chem., **146**, 219 (1925).

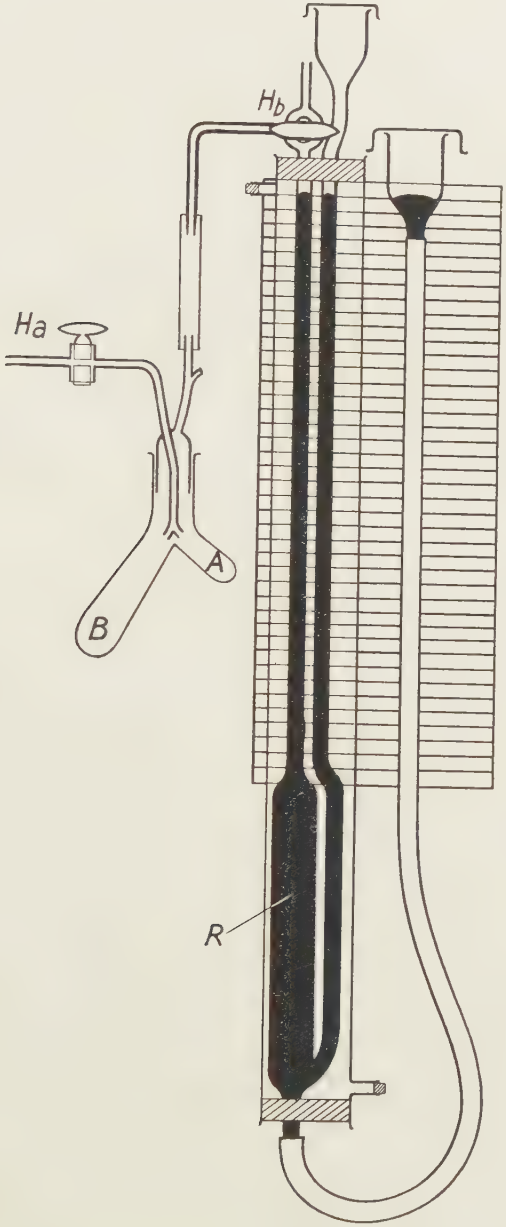


Fig. 2.

menen Wasser vor Beginn sowie am Ende eines jeden Versuches gekühlt. Im verschlossenen Kühler hat das Wasser ebenfalls Raumtemperatur. Zur Reaktion bei höherer Temperatur dienen Bäder mit entsprechend heißem Wasser.

Vorbereitung der Substanz zur Analyse.

In den meisten Fällen genügt es, die in einer Achatschale feinzerriebene Substanz über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei Zimmertemperatur zu trocknen. Manchmal war es erforderlich, die Trocknung bei höherer Temperatur in einer Pistole vorzunehmen.

Die Einwaage der Substanz wird so gewählt, daß bei der Reaktion 0,5 bis 1,0 ccm Methan entwickelt werden.

Die Analyse.

Das Reaktionsgefäß mit Schliff, eine 1-ccm- und eine 3-ccm-Pipette werden tadellos gereinigt und im Trockenschrank bei 110° getrocknet. Inzwischen wird der Verbrennungsofen zur Reinigung des Stickstoffs angeheizt. Das geeichte Reduzierventil wird so eingestellt, daß der Bombe in fünf Minuten 180 bis 200 ccm Stickstoff entströmen. Diese Menge genügt, um die ganze Luft aus dem Reaktionsgefäß und der Bürette zu verdrängen.

Aus dem heißen Trockenschrank entnimmt man beide Teile des Reaktionsgefäßes, paßt sie mit einer Stahlfeder ineinander, setzt den Hahn Ha ein und leitet Stickstoff durch. Unterdessen wird die Substanz in einem Wägeröhrchen mit Schliff[23]) gewogen. Das Reaktionsgefäß wird abgenommen und die Substanz sorgfältig auf den Boden des Schenkels B gebracht. Flüssigkeiten werden in kleinen Wägegläschen eingewogen. Das Wägegläschen mit Substanz läßt man ohne Stopfen vorsichtig längs der Gefäßwand in den Schenkel B gleiten. Während dieser Zeit läßt man die beiden Pipetten im Stickstoffstrom erkalten. Nach erfolgter Rückwägung

[23]) Einem Stickstoff-Einwägeröhrchen nach PREGL ist ein langer Stiel angeschmolzen, der es ermöglicht, die Substanz bis zum Boden des Reaktionsgefäßes einzutragen.

wird mit der 3-ccm-Pipette das Lösungsmittel zugegeben. Löst sich die Substanz in der Kälte im Anisol nicht, so wird unter Stickstoff langsam erwärmt, allenfalls bis zum Sieden des Anisols erhitzt, abgekühlt und 1 ccm GRIGNARD-Reagens in den Schenkel A gebracht. Jetzt werden Hahn Ha und der Schliff am oberen Rande mit reinem Vaselin eingefettet, der Schliff in das Reaktionsgefäß gut eingepaßt, die Stahlfedern eingehakt und die Verbindung mit der Bürette hergestellt. Das Quecksilber in der Bürette wird auf 0,0 bis 0,1 ccm eingestellt und dem Reaktionsgefäß das Kühlbad untergesetzt. Nun wird fünf Minuten Stickstoff durch die Apparatur geleitet, hierauf Hahn Ha und der Dreiwegehahn Hb geschlossen. Der Stickstoffstrom wird inzwischen kleingestellt. Ist nach drei Minuten eine Druckänderung wahrzunehmen, so wird durch Öffnen des Dreiwegehahnes Atmosphärendruck hergestellt. Nach weiteren drei Minuten müssen die Quecksilberkuppen auf gleicher Höhe stehen. Ist dies nicht der Fall, kann mit Sicherheit auf einen unterlaufenen Fehler geschlossen werden, der nach den Erörterungen im theoretischen Teil sich sowohl in Volumszunahme als auch Volumsverminderung auswirken kann. Ist die Temperatur des Kühlgefäßes abgelesen, wird das Kühlbad weggezogen. Durch Neigen des Reaktionsgefäßes wird das GRIGNARD-Reagens mit der Substanz zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgefäß wird so lange geschüttelt, bis nach dem Kühlen keine Gasentwicklung mehr beobachtet wird. Die Druckänderung wird mit der Quecksilberbirne ausgeglichen, nach fünf Minuten wird das gefundene Volumen abgelesen. Jetzt wird das Reaktionsgefäß in das bereitstehende Wasserbad von 95° gehängt, öfter geschüttelt und die Quecksilberbirne gesenkt. Mit dem Kühlbade von Raumtemperatur wird nach zehn Minuten gekühlt, wobei der entstehende Unterdruck aufzuheben ist. Schütteln des Reaktionsgefäßes beschleunigt die Abkühlung. Hört die Volumsabnahme auf, so wird mit neuem dem Behälter entnommenen Wasser gekühlt. Die Endablesung wird nach zehn Minuten (vom Beginn des Kühlens gerechnet) vorgenommen, wobei die Temperatur mit der vor der Reaktion übereinstimmen muß. Ist der Barometerstand abgelesen, wird das gefundene Volumen auf $p = 760$ mm, $t = 0°$ reduziert. Unter Benützung der Formel 2 (S. 156) erübrigt sich ein vorheriges Reduzieren des abgelesenen Gasvolumens.

Berechnung der Analyse.

Unter Benützung des wahren Litergewichtes des Methans 0,7168[24]) ergibt sich der Prozentgehalt an aktivem Wasserstoff zu

$$\%\,H = \frac{1{,}0078 \,.\, 100 \,.\, 1000 \,.\, v_0}{22365 \,.\, s} = 4{,}506 \,.\, \frac{v_0}{s} \quad (\log f = 0{,}65381) \ldots 1$$

v_0 = reduziertes Volumen in Kubikzentimeter,
s = eingewogene Substanzmenge in Milligramm.

Wenn man für die Umrechnung auf 0° und 760 mm die Faktoren der Stickstofftabellen f_N benützt, so ist

$$\%\,H = 3{,}604 \,.\, f_N \,.\, \frac{v}{s} \quad (\log f = 0{,}55673) \ldots\ldots\ldots\ldots 2$$

Beispiel:

3,175 mg Substanz geben 0,48 ccm Methan (20°, 752 mm).

log f_N = 0,6174
55673
06174
68124
49826 $\qquad\qquad$ % H = 0,628
79797

Zur folgenden Analyse wird die Apparatur abgenommen, das Vaselin mit Benzol entfernt und wie vorher gereinigt; in 15 Minuten sind Reaktionsgefäß und Pipetten trocken.

Wird nicht mehr analysiert, ist die Bürette mit einem Phosphorpentoxydröhrchen gegen Feuchtigkeit zu schützen. Neue Ingredienzien müssen in Leerversuchen auf Reinheit geprüft werden.

Der ersten Bestimmung hat eine Testanalyse oder eine Blindwertbestimmung voranzugehen. Sollten nach einer Analyse Zweifel bezüglich des Resultats bestehen, sind Apparatur wie Reagenzien durch einen Leerversuch zu kontrollieren.

Herrn Professor R. Kuhn danke ich auch an dieser Stelle für die Anregungen und wertvollen Ratschläge.

---

[24]) F. W. Küster, Log. Rechentafel für Chemiker, 35.—40. Aufl., S. 73.

REFERATE.

Modifikation der Stickstoffbestimmungsmethode nach Pregl. Von J. J. RUTGERS. *Compt. rend. Acad. Sciences*, **193**, *51—53 (1931)*.

Für die Durchführung der Stickstoffbestimmung nach DUMAS PREGL in Substanzen mit geringem Stickstoffgehalt ist nach Ansicht des Verfassers oftmals ein Zeitaufwand von drei Stunden erforderlich; denn es müssen, um etwa 0,5 ccm Stickstoff zu erhalten, 10 bis 15 mg Substanz verbrannt werden und die Verbrennung muß überdies sehr langsam durchgeführt werden, damit die Stickoxyde vollkommen reduziert werden. Durch Erweiterung des Mikro-Verbrennungsrohres von 8 auf 20 mm, auf 15 cm Länge auf der Austrittsseite, läßt sich die Dauer der eigentlichen Verbrennung auf 20 Minuten abkürzen, und die Durchführung einer gesamten Stickstoffbestimmung ist innerhalb einer Stunde leicht möglich. Durch die Erweiterung des Verbrennungsrohres wird nämlich eine Herabsetzung der Strömungsgeschwindigkeit der Verbrennungsgase und ein längerer Kontakt derselben mit dem CuO bewirkt. Ferner empfiehlt der Verfasser die Verwendung von CuO und von reduziertem Kupfer in feinerer Form, als dies PREGL vorschreibt. Die Füllung des Rohres erfolgt ansonsten im wesentlichen nach den Angaben PREGL's. Die Schnelligkeit des CO_2-Stromes wird durch den am Kipp befindlichen Hahn reguliert; nach Verdrängung der Luft soll die Geschwindigkeit des CO_2-Stromes etwa derartig sein, daß jede fünfte bis siebente Sekunde eine Blase erscheint. Die eigentliche Verbrennung kann so geleitet werden, daß zwei bis drei Blasen in der Sekunde auftreten. Bei Anwendung dieser modifizierten Stickstoffbestimmungsmethode (auch zur Analyse stickstofffreier Substanzen) erhält der Verfasser sehr befriedigende Resultate.

Anhangweise wird ein Mikro-Kipp-Apparat beschrieben, der den Ersatz verbrauchter Säure während des Betriebes gestattet. A. BONDI.

Zur mikroanalytischen Bestimmung von Methoxyl- und Methylimid-Gruppen. Von K. H. SLOTTA und G. HABERLAND. (Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.) *B.*, **65**, *127—129 (1932)*.

Zur Bestimmung der OCH_3- und der NCH_3-Gruppe in einer Substanzprobe verwenden die Autoren den von S. EDLBACHER (Ztschr. physiol. Chem., **101**, 278 (1918) beschriebenen Apparat mit der Abänderung, daß das Quarzkölbchen den Innenkonus des Schliffes trägt. Bei dieser Anordnung kann der gläserne Schliffteil, der sich in der Wärme stärker ausdehnt, die Schliffkappe nicht sprengen; die Verfasser konnten mit einem solchen Apparat Dutzende von Analysen, bei denen das Kölbchen im Kupferoxyd-Bad auf 300 bis 400° erhitzt wurde, ohne jeden Bruch durchführen. Um den Schliff zwischen Quarz und Glas auch in der Hitze vollkommen dicht zu erhalten, wird derselbe mit einem Tröpfchen Picein gedichtet.

Das übergegangene CH_3J wird nach VIEBÖCK auf maßanalytischem Wege bestimmt (F. VIEBÖCK und A. SCHWAPPACH, B., **63**, 2818 [1930]; F. VIEBÖCK und C. BRECHER, B., **63**, 3207 [1930]; vergl. Mikrochemie, **X**, 188 [1931]); das VIEBÖCK'sche Verfahren haben die Autoren auch für die Ausführung makro- und mikroanalytischer Methoxyl-Bestimmungen als ausgezeichnet geeignet be-

funden. Die Verwendung einer Aufschwemmung von rotem Phosphor in Wasser als Waschflüssigkeit genügte jedoch bei der Mikro-Methylimid-Bestimmung nicht zur restlosen Absorption des übergegangenen HJ; dies erreichen die Autoren durch Waschen des Gasstromes mit einer 1,5%igen $Na_2S_2O_3$-Lösung, die noch 0,5% Na_2CO_3 enthält. Zur Titration des nach VIEBÖCK ausgeschiedenen Jods dient eine $^1/_{50}$-n-$Na_2S_2O_3$-Lösung; 1 ccm $^1/_{50}$-n-$Na_2S_2O_3$-Lösung entspricht 0,05 mg CH_3.

Ausführung der Analyse: Zunächst wird der Schliff unter guter Verteilung des Piceins zusammengesetzt und durch starke Federn gesichert. Nun werden in ein aus Aluminiumfolie hergestelltes, 7 bis 9 mg schweres Hütchen 3 bis 5 mg Substanz eingewogen. Das Erhitzungskölbchen wird mit 30 bis 100 mg NH_4J, etwas Phenol (als Lösungsmittel), 2 Körnchen roten Phosphors und 1,5 ccm Jodwasserstoffsäure (Dichte = 1,7) beschickt; der Wäscher wird mit der obenangegebenen Waschflüssigkeit gefüllt. Die Vorlage beschickt man mit 2 ccm einer 12,5%igen Lösung von Kalium-Acetat in Eisessig und 3 Tropfen Brom. Der CO_2-Strom wird so reguliert, daß in der Vorlage stets nur eine Blase im Aufsteigen begriffen ist; das Kölbchen wird in einem kleinen Kupferoxyd-Bade mit einer Sparflamme bis zum Sieden der HJ erhitzt. Nach halbstündigem Kochen wird die Bestimmung unterbrochen und der Inhalt der Vorlage ganz nach den Angaben VIEBÖCK's behandelt. Der durch Titration gefundene Wert entspricht der vorhandenen Menge Methoxyl.

Nach Erneuerung der Waschflüssigkeit wird wieder langsam angeheizt. Während HJ allmählich abdestilliert, muß der CO_2-Strom, der jetzt einen größeren Widerstand zu überwinden hat, auf die angegebene Blasengeschwindigkeit neu eingestellt werden. Nachdem die gesamte HJ abdestilliert ist, wird die Badtemperatur eine Stunde auf 350° gehalten. Nun läßt man auf 200° erkalten, stellt den CO_2 Strom ab und titriert. Die HJ saugt sich während des Erkaltens von selbst zurück. Die Waschflüssigkeit wird jetzt wiederum erneuert, nochmals eine halbe Stunde auf 350° erhitzt und wiederum titriert. Eine dritte Destillation ist gewöhnlich ausreichend, um genau stimmende Methylimid-Werte zu erhalten.

Eine Reihe von Beleganalysen erweist die Brauchbarkeit dieser Methode zur gleichzeitigen Bestimmung der Methoxyl- und Methylimid-Gruppe; die Dauer einer solchen Analyse beträgt 2 bis 3 Stunden. A. BONDI.

Der Nachweis von Persulfaten und von Blut (Peroxydasen) mit Hilfe von 2,7-Diamino-Fluoren-Chlorhydrat. Von J. SCHMIDT und W. HINDERER (Stuttgart). *B.*, **65**, *87—90 (1932).*

Im Gegensatz zum 2,5-Diamino-Fluoren kann das 2,7-Diamino-Fluoren, welches eine ähnliche Konstitution wie das Benzidin besitzt, für analytische Zwecke verwendet werden. Das Reagens ist nach J. SCHMIDT und W. HINDERER (B., **64**, 1793 [1931]) leicht darstellbar. Das Chlorhydrat kann als empfindliches Reagens auf freies Chlor (gechlortes Trinkwasser) und Brom benützt werden, da bei Anwesenheit von Cl oder Br noch in höchster Verdünnung eine gut erkennbare Blaufärbung eintritt. Mit einer 1%igen Lösung von 2,7-Diamino-Fluoren-Chlorhydrat können noch 0,17 γ Cl pro Kubikzentimeter Wasser nachgewiesen werden, während Benzidin Cl nur in etwa der dreifachen Konzentration mit Sicherheit erkennen läßt.

Das Reagens ist auch zum Nachweis von Persulfaten und Peroxydasen verwendbar. Eine 0,5%ige Lösung des 2,7-Diamino-Fluoren-Chlorhydrats gibt bei Anwesenheit von 0,005 g Persulfat in 50 g Wasser sofort eine starke Blaufärbung; bei Gegenwart von 0,0005 g Persulfat in der gleichen Menge Wasser erscheint die Blaufärbung nach einer Minute, bei dem Verhältnis Persulfat : Wasser = 1 : 1,000.000 nach fünf Minuten. Es lassen sich auch Spuren von Persulfat neben sehr viel Sulfat deutlich nachweisen; SO_4-Ionen werden vom 2,7-Diamino-Fluoren-Chlorhydrat ganz ähnlich wie vom Benzidin als schwer lösliches Sulfat gefällt.

2,7-Diamino-Fluoren gibt mit Peroxydasen bei Gegenwart von H_2O_2 gleichfalls Blaufärbung; dieser Umstand gestattet einen sehr empfindlichen Nachweis von Blut und die Unterscheidung von frischer und gekochter Milch. Die Verfasser empfehlen folgende Ausführungsart für den Nachweis von Blut: Das blutverdächtige Objekt (z. B. Textilfasern) wird mit alkohol. KOH ausgekocht und diese Lösung mit Essigsäure schwach angesäuert. Zu der kalten Lösung gibt man einige Tropfen einer wäßrigen 1%igen Lösung von Diamino-Fluoren-Chlorhydrat und wenig 3%iges Wasserstoffsuperoxyd. 1 Tropfen Blut in 50.000 ccm Wasser wird noch durch eine gut erkennbare Blaufärbung angezeigt (während Benzidin keine Reaktion mehr gibt). Für den Blutnachweis in klinischen Fällen stellt die große Empfindlichkeit des Reagens einen gewissen Nachteil dar, hingegen ist für forensische Zwecke die hohe Empfindlichkeit sehr erwünscht.

Auch zur Unterscheidung von frischer und gekochter Milch ist dieses Reagens sehr geeignet und besitzt vor der von Casolari (C., **1930**, II, 2551) für diesen Zweck angegebenen Reaktion wesentliche Vorzüge. In schwach essigsaurer Lösung gibt eine 1%ige Lösung von 2,7-Diamino-Fluoren-Chlorhydrat (bei Anwesenheit von wenig 3%igem H_2O_2) mit frischer Milch nach 10 Minuten eine schön blaugrüne Färbung, während abgekochte Milch unter gleichen Bedingungen selbst nach zweistündigem Stehen keinen Farbenumschlag bewirkt. A. Bondi.

Bücherschau.

Oxydationen im Tierkörper. Ein Bild von den Hauptwegen physiologischer Verbrennung. Von F. Knoop. Heft 9 aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. 1931. Verlag F. Enke, Stuttgart. Preis geh. 3·60 RM.

Der Verfasser gibt auf Grund seiner in einer Reihe von Vorträgen behandelten Ansichten, unter Anführung der bekannten Tatsachen und vieler Beispiele, einen zusammenfassenden Überblick über den intermediären Stoffwechsel für Physiologen und Chemiker. Im Gegensatz zu einer technischen Maschine erfolgt die Krafterzeugung im Tierkörper bei einer Gleichförmigkeit der Temperatur, des atmosphärischen und osmotischen Druckes, der p_h-Konzentration und aller anderen Bedingungen. Dabei erfolgt der Abbau scheinbar immer nur an geringen Mengen gleich vom höchsten bis zum tiefsten Punkt, so daß die wahrscheinlich leichter oxydablen Zwischenprodukte sich im Blute infolge zu geringer Konzentration nicht nachweisen lassen und nur bei krankhaften Zuständen, wie Diabetes und

Alkaptonurie, oder durch verschiedene experimentelle Maßnahmen erkannt werden können. Der Abbau der Fettsäuren erfolgt, wie dies ähnlich auch für ihren Aufbau in der Milch gilt, über die β-Oxy- und β-Ketoderivate mit einer geraden Anzahl von 18 bis 4 C-Atomen bis zu jenen der Buttersäure. Beim Abbau der Kohlehydrate wird zunächst ohne Oxydation der Zucker ähnlich wie bei verschiedenen Gärungen gespalten, worauf erst die entstehende Milchsäure durch Oxydation unter Erzeugung von viel mehr Kalorien in Brenztraubensäure verwandelt und diese dann wahrscheinlich zu Essigsäure weiter verbrannt wird. Aus den durch hydrolytische Spaltung der Eiweißkörper entstehenden Aminosäuren werden über verschiedenste Zwischenprodukte durch Oxydation Ketonsäuren gebildet, die dann zur nächst niedrigeren Fettsäure oxydiert werden. Von den Dicarbonsäuren ist die Bernsteinsäure, in die vielleicht auch die Essigsäure durch intermolekulare Dehydrierung übergeht, für tierische Fermente außerordentlich leicht angreifbar und geht nach Dehydrierung schließlich in Brenztraubensäure über. Diese stellt daher die Brücke dar, über die alle Nährstoffe ineinander übergeführt werden könnten. Der Körper kann durch Abspaltung von Ammoniak α-Ketonsäure bilden und umgekehrt an solche Ammoniak anlagern und unter gleichzeitiger Reduktion zu einer Aminosäure fixieren, so daß solche aus N-freien Spaltstücken aufgebaut werden können; thermodynamisch erfordert beides weniger Energie und experimentelle Ergebnisse sprechen auch für diese Auffassung. Auch intramolekular können einzelne Gruppen sich gegenseitig beeinflussen. Hat man so eine gewisse Klarheit über den Übergang von Zucker und Fett in Eiweißteile und von letzteren in Zucker und Fett, so ist der Übergang von Fett in die beiden anderen Hauptnährstoffe, der durch Abspaltung von Essigsäure erfolgen könnte, noch unsicher. Erscheinungen bei Diabetes sprechen dafür, daß Fettspaltungsprodukte in Zuckerspaltungsprodukte übergehen können. Infolge dieser Übergänge ist die Zelle nicht auf die Lieferung bestimmter Mengen der einzelnen Nährstoffe angewiesen. Sie sind nur durch Reduktionen möglich. Der hierzu notwendige Wasserstoff muß ebenso wie die Energie für diese endothermen Prozesse anderem organischen Material entnommen werden. Wegen des ständigen Wechsels der Verhältnisse sind aber die gegenseitigen reduktiven und oxydativen Beeinflussungen innerhalb des Organismus sehr schwierig zu erklären. Durch gegenseitige Einwirkung gleicher oder verschiedener Moleküle kann ein Teil reduziert, der andere oxydiert werden, was wahrscheinlich bei der Transformierung eine wichtige Rolle spielt, und der hin- und herpendelnde Wasserstoff kann viel langsamer und in kleineren Dosen Energie freigeben, als wenn er jedesmal gleich an Sauerstoff gebunden werden müßte. Der Gesamtabbau wird sich wahrscheinlich so vollziehen, daß bei den Dehydrierungen gewisse Phasen nur für Sauerstoff, mit oder ohne Eisenkatalyse, andere für die verschiedensten Formen leicht hydrierbarer, intermediärer Stoffwechselprodukte zugänglich sind. Schließlich wird aller Kohlen- und Wasserstoff an Sauerstoff gebunden. Die als Oxydasen und Redukasen benannten Fermente bringen die beiden Teilnehmer der Disproportionierung zusammen und miteinander zur Reaktion. Daß es aber auch andere Wege des Abbaues gibt, legen die β-Oxyaminosäuren nahe. Auch Decarboxylierungen von Aminosäuren kommen zweifellos im Organismus vor. Mehr wird die CO_2-Abspaltung aber unter der Einwirkung

von Bakterien und Pilzen beobachtet. Diese Reaktionen, die zum Teil sogar endotherm verlaufen, sind also nur für einzelne Fälle als physiologisch anzusehen. Die Aufklärung der Abbaureaktionen hat besonders dort, wo sie sich als umkehrbar erwiesen haben, auch die Erkenntnis der Synthese gefördert, ohne die die Kontinuität der chemischen Bewegung, die das Leben kennzeichnet, nicht denkbar ist.

V. PATZELT (Wien).

Quantitative analytische Methoden der organischen Chemie in vergleichender Darstellung. Von C. WEYGAND, a. o. Professor der Chemie an der Universität Leipzig. 279 Seiten mit 79 Abbildungen. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1931. Preis in Leinen gebunden RM. 18.—.

Das vorliegende Werk entstand aus den Erfahrungen, die der Verfasser in achtjähriger Tätigkeit bei den Unterrichtskursen aus quantitativer organischer Mikroanalyse am Leipziger chemischen Institut gesammelt hat. Es soll dazu beitragen, daß die höchste Stufe der organisch-analytischen Experimentierkunst weiteren Kreisen der heranwachsenden organischen Chemiker zugänglich gemacht wird. Da der Verfasser bei der Darstellung des Stoffes im großen und ganzen der bekannten, vor eineinhalb Jahren in 3. Auflage erschienenen Monographie von F. PREGL folgt, könnte man bei flüchtiger Durchsicht vielleicht geneigt sein, das Werk als überflüssig zu betrachten. Dem Autor war jedoch daran gelegen, die Methoden verschiedener Autoren vergleichend darzustellen, ihre Vor- und Nachteile möglichst objektiv aufzuzeigen und die eigenen Beobachtungen und Fehlermöglichkeiten bekanntzugeben. Er kommt zu dem Schluß, daß der gute Durchschnitt der Studierenden auch der Milligramm-Methodik von PREGL durchaus gewachsen ist.

Einen breiten Raum nimmt naturgemäß die Beschreibung der zwei am häufigsten gebrauchten Methoden, der des Stickstoffes nach dem DUMAS-Prinzip und des Kohlenstoffes und Wasserstoffes nach dem LIEBIG-Prinzip, ein. Von den verschiedenen Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffes hat sich auch im Leipziger Institut das von F. PREGL angegebene sowie PREGL's Rohrfüllung glänzend bewährt. Das Arbeiten nach PREGL wird, weit entfernt schwierig zu sein, als angenehmer und, einmal erlernt, als zweifellos leichter erklärt als eine der anderen besprochenen Methoden, zumal auch die Schwierigkeiten der Gewinnung einwandfreier Kohlensäure durch Einführung des KIPP'schen Apparats nach HEINE beseitigt sind. In den Schlußbetrachtungen über dieses Verfahren wird darauf hingewiesen, daß der Mikro-Dumas schon heute die Makromethode in jedem organischen Laboratorium zu ersetzen vermag.

Bei der Beschreibung des Destillationsapparats nach PARNAS und WAGNER zur N-Bestimmung nach dem KJELDAHL-Prinzip vermißt man leider die Angabe, daß die Einführung eines doppelwandigen Destillationskölbchens nach Art eines DEWAR'schen Gefäßes, wie es durch die Firma Haack schon seit mehreren Jahren in Handel kommt, eine Verbesserung bedeutet; denn dadurch wird das Erhitzen dieses Gefäßes überflüssig und seine Lebensdauer wesentlich erhöht.

Besonders ausführlich und trotzdem sehr übersichtlich wird die Bestimmung

des Kohlenstoffes und Wasserstoffes behandelt, die ja von allen mikroanalytischen Methoden die größten Schwierigkeiten bereitet, weil dabei die Fehlermöglichkeiten zahlreich und mannigfaltig sind. Gerade deshalb aber ist die Ausführlichkeit an dieser Stelle nur zu begrüßen. Außer der Methode von PREGL, die unter Einfügung der in Leipzig gesammelten Erfahrungen erschöpfend behandelt wird, werden die Abänderungen der PREGL-Apparate von MÜLLER und WILLENBERG, ferner von WREDE, die Methode von DUBSKÝ sowie auch die Halbmikromethoden von LAUER und DOBROVOLNY von SUCHARDA und BOBRANSKI, von BERL und BURKHARDT eingehend beschrieben und ganz kurz auch auf die maßanalytische Methode von LINDNER sowie auf die Kohlenstoffbestimmung auf nassem Wege hingewiesen. Der Vergleich der verschiedenen Methoden, von denen sich einige weitgehend an die PREGL-Vorschriften anlehnen, fällt auch hier zugunsten der PREGL-Methode aus, die keineswegs nur für den Spezialisten geeignet sei. Der Verfasser sieht in der Einführung des Druckreglers und der MARIOTTE'schen Flasche nicht etwa eine Erschwerung des Arbeitens, wie von mancher Seite behauptet wird, sondern im Gegenteil eine Erleichterung für den Experimentator. Ein Abschnitt ist dem elektrischen Verbrennnungsofen gewidmet, dessen Einführung als die erheblichste Vervollkommnung der Mikro-C+H-Bestimmung seit ihrer Entstehung bezeichnet wird, eine Ansicht, der man wohl nicht ganz beipflichten kann. Ein besonderes Kapitel beschäftigt sich ferner mit den von J. LINDNER in systemaschen Untersuchungen ermittelten Fehlerquellen der C- und H-Analyse, was sehr zu begrüßen ist.

In den weiteren Abschnitten werden, wie in der Monographie von PREGL, klare und auch für den Anfänger hinreichend genaue Beschreibungen verschiedener Methoden zur Bestimmung der Halogene, des Schwefels, des Phosphors, des Arsens, des Quecksilbers sowie der wichtigsten Atomgruppen (Methoxyl-, Methylimid-, Hydroxyl-, Acetyl-Karboxyl-Aminogruppen) gegeben. Schließlich folgt die Schilderung der wichtigsten Mikromolekulargewichtsbestimmungen und kurze Mitteilungen über die Reinigung der Analysensubstanzen. In den Nachträgen werden unter anderem auch die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit von M. BOETIUS besprochen. H. LIEB.

Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffs nach der Methode von FRITZ PREGL. Von Priv.-Doz. Dr. Ing. MAX BOETIUS. 113 Seiten mit 12 Abbildungen. Verlag Chemie, Berlin 1931. Preis geheftet RM. 7.—.

Von verschiedenen Seiten wurde schon öfter darauf hingewiesen, daß auch bei sorgfältiger Beachtung aller Angaben des PREGL'schen Lehrbuches gerade bei der Ausführung der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung gelegentlich Mißerfolge nicht zu vermeiden waren. Solche immer wiederkehrende Mißerfolge gaben dem Verfasser den Anlaß zur Vornahme systematischer Untersuchungen der Fehlerquellen, deren Ergebnisse in der vorliegenden Monographie niedergelegt sind. Ihm kommt es in erster Linie darauf an, dem mikroanalytischen Anfänger den Weg zu zeigen, den er gehen muß, um Fehlerquellen seiner Apparatur aufzufinden und zu beseitigen. Referent ist allerdings der Ansicht, daß das

Buch nicht so sehr für den Anfänger, sondern vielmehr für den mit der Mikromethodik PREGL's schon einigermaßen Vertrauten bestimmt ist; denn der Anfänger wird sich durch die vielen Schwierigkeiten, die in dem Buche aufgezeigt werden, nur zu leicht abschrecken lassen, das Verfahren überhaupt anzuwenden. Für den Fortgeschrittenen ist es jedoch sicher ein willkommener Berater und eine sehr wertvolle Ergänzung zu PREGL's Monographie. Der Autor betont mit Recht, daß man den vorhandenen Schwierigkeiten nicht, wie dies bei manchen Abänderungsbestrebungen der Fall ist, durch Vergrößerung der Substanzmenge aus dem Wege gehen darf, weil man damit die wichtigsten Vorteile der Mikroanalyse preisgibt. Besonders wertvoll ist das Bemühen des Autors, für alle Vorgänge und Einflüsse bei der C-+H-Bestimmung zahlenmäßige Angaben über deren Größenordnung zu erhalten. Dadurch ist man jederzeit in der Lage, den Einfluß auf das Gesamtergebnis durch eine kleine Überschlagsrechnung abzuwägen und festzustellen, ob dieser oder jener Einfluß berücksichtigt werden muß oder nicht. So kennt man auf Grund der Untersuchungen von BOETIUS nunmehr noch genauer als durch PREGL's Untersuchungen den Einfluß der Gummischläuche, der Trocknungsvorrichtung, der Verbrennungsrohrfüllung, vor allem des Bleisuperoxyds, sowie insbesondere der Luftfeuchtigkeit auf die Gewichtskonstanz der Absorptionsapparate, und kennt damit größtenteils auch die Mittel, diese ungünstigen Einflüsse zu vermeiden.

Der Verfasser bespricht zunächst die Mikrowaage und Wägetechnik, wobei er, sowie PREGL, auf die Vorzüge der KUHLMANN-Waage hinweist, und beschreitet dann bei der Wiedergabe seiner Beobachtungen und Versuchsergebnisse den von PREGL gezeigten Weg, indem er die einzelnen Apparateteile und ihre Handhabung in der Reihenfolge betrachtet, wie sie in der vollständigen Apparatur in der Richtung des Gasstromes aufeinanderfolgen. Davon sind zwei Kapitel besonders ausführlich behandelt: Die Erfahrungen mit dem Bleisuperoxyd sowie die Absorptionsapparate und ihre Füllung. Es wird ein neuer Weg zur Vermeidung des schädlichen Einflusses des Bleisuperoxyds auf die Wasserstoffwerte vorgeschlagen, der jedoch bei der wirklichen Analyse erst erprobt werden muß. Im übrigen wird betont, daß keinerlei Bedürfnis und Notwendigkeit vorliegt, die „Universalfüllung" nach PREGL abzuändern. Es wird im Gegenteil betont, daß sich alle Änderungsbestrebungen in diser Hinsicht als Fehlgriff herausgestellt haben. Bezüglich der Absorptionsapparate sind die Beobachtungen über den Einfluß der Glasqualität sowie über den Einfluß von Temperaturunterschieden auf die Gewichtskonstanz beachtenswert, ferner die Feststellung über ihre Abmessungen, die nicht immer PREGL's Vorschrift entsprechen, und die Möglichkeit der Verkleinerung der Röhrchen seit Einführung neuer Absorptionsmittel. Zur Absorption des Wassers benützt BOETIUS Phosphorpentoxyd, nachdem er mit dem sonst verwendeten Chlorcalcium wegen gewisser Unzulänglichkeiten ungünstige Erfahrungen gemacht hatte. Ob sich diese Neuerung allgemein bewähren wird, wird erst die Zukunft lehren. Referent stimmt mit C. WEYGAND überein, daß die Wasserwerte auch mit Chlorcalcium als Absorptionsmittel nichts zu wünschen übriglassen. Beachtenswert ist jedoch der Vorschlag, die PREGL'schen Absorptionsapparate während

der Wartezeiten durch Einführen von Nickelindrähtchen in die Ansatzröhrchen zu verschließen sowie auch eine Verschlußvorrichtung für die Apparate in den Ruhepausen. Sonst sieht der Autor in der PREGL'schen Apparatur ein sinnreiches, zusammenhängendes und gegenseitig ineinandergreifendes Ganzes, das keiner Vereinfachung bedarf. H. LIEB.

VARIA.

Prof. Dr. J. B. Niederl und **Dozent Dr. A. Benedetti-Pichler,** der Universität New York, Washington Square College, hielten über Einladung der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft, Ortsgruppe Rochester, N. Y., am 4. Jänner d. J. einen sehr beifällig aufgenommenen Vortrag über die organische Mikroanalyse. Außer der Besprechung der Methoden der organischen Mikrochemie wurde die EMICH'sche Schlierenmethode vorgeführt, ferner Schmelzpunkt- und Mischschmelzpunktbestimmung unter dem Mikroskop und flüssige Kristalle.

Geh. Hofrat Prof. Dr., Dr. med. h. c., Dr. Sc. h. c. LL. D. Wilhelm Ostwald, Großbothen, Ehrenmitglied des Vereins deutscher Chemiker, ist am 4. April im Alter von 78 Jahren gestorben.

Mikrochemie-Kurse an der Universität New York. An der Universität New York, Graduate School, Washington Square College, N. Y., finden Kurse für quantitative organische Mikroanalyse unter Leitung von Ass't Prof. Dr. J. B. NIEDERL und Assist. J. BRADLEY WHITMAN, sowie für anorganische Mikrochemie unter Leitung von Doz. Dr. A. BENEDETTI-PICHLER und Assist. FR. SCHNEIDER statt. Beide Kurse sind von zahlreichen Hörern frequentiert.

Als Heft 1 der Sammlung:

Monographien aus dem Gesamtgebiete der Mikrochemie

ist soeben erschienen:

Stufenphotometrische Absorptionsbestimmungen in der medizinischen Chemie

VIII und 131 Seiten, 46 Abbildungen im Text und XXVIII Tabellen auf 61 Seiten.

von

Carl Urbach

Preis broschiert RM. 10.—, in Leinen gebunden RM. 11.60.

Verleger: Emil Haim & Co., Wien, I., Maria-Theresien Straße 10.
Für den Inhalt verantwortlich:
Doz. Dr. F. Feigl, Wien, IX., Alserstr. 18, Prof. Dr. R. Wasicky, Wien, IX., Währingerstr. 13 a.
Druck: „Elbemühl", Wien, IX., Berggasse 31.